

539,798

Rec'd PCT/PTO 20 MAR 2005

(一)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年7月8日 (08.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/057419 A2

- (51) 国際特許分類: G03C
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016179
- (22) 国際出願日: 2003年12月17日 (17.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-370447 2002年12月20日 (20.12.2002) JP  
特願 2002-370103 2002年12月20日 (20.12.2002) JP  
特願 2003-13794 2003年1月22日 (22.01.2003) JP  
特願 2003-24500 2003年1月31日 (31.01.2003) JP  
特願 2003-27186 2003年2月4日 (04.02.2003) JP  
特願 2003-68375 2003年3月13日 (13.03.2003) JP  
特願 2003-274842 2003年7月15日 (15.07.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 弘一 (ITO, Hirokazu) [JP/JP]; 〒440-8601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社 豊橋事業所内 Aichi (JP). 杉浦 将 (SUGIURA, Masaru) [JP/JP]; 〒440-8601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社 豊橋事業所内 Aichi (JP). 原田 陽子 (HARADA, Yoko) [JP/JP]; 〒440-8601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社 豊橋事業所内 Aichi (JP). 近藤 晃史 (KONDOU, Akifumi) [JP/JP]; 〒440-8601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社 豊橋事業所内 Aichi (JP). 大和 真哉 (YAMATO, Shinya) [JP/JP]; 〒440-8601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社 豊橋事業所内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書なし; 報告書を受け取り次第公開される。
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYESTER RESIN COMPOSITION FOR TONER AND TONER

(54) 発明の名称: トナー用ポリエステル樹脂組成物およびトナー

(57) Abstract: A resin composition for a toner which comprises (A) a linear polyester resin containing an aliphatic diol component having three to ten carbon atoms and (B) a linear polyester resin containing an aliphatic diol component having three to ten carbon atoms, which is different from said linear polyester resin (A); the resin composition for a toner which further comprises (C) a vinyl resin; and a toner comprising the resin composition for a toner as a binder resin. The toner is excellent in low temperature fixing characteristics, non-offset property, gloss characteristics and the like, and also is excellent with respect to the temperature width for the fixing thereof.

(57) 要約: 炭素数3~10の脂肪族ジオール成分を含む線状ポリエステル樹脂(A)と、炭素数3~10の脂肪族ジオール成分を含む線状ポリエステル樹脂であって該線状ポリエステル樹脂(A)とは異なる線状ポリエステル樹脂(B)とを含有し、またはさらにビニル系樹脂(C)を含有するトナー用樹脂組成物、およびこのトナー用樹脂組成物を結着樹脂として含有するトナー。低温定着性、非オフセット性、光沢性等に優れ、定着温度幅に優れたトナーを得ることができる。

WO 2004/057419 A2

## 明 細 書

## トナー用ポリエステル樹脂組成物およびトナー

## 技術分野

本発明は、トナー用ポリエステル樹脂および樹脂組成物、並びにこれらを結着樹脂として含有するトナーに関する。特に、本発明は、電子写真法、静電記録法や静電印刷法等において、静電荷像または磁気潜像の現像に用いられ、低温定着性、非オフセット性、光沢性等に優れたトナーを提供するものである。

## 背景技術

電子写真印刷法および静電荷現像法により画像を得る方法においては、感光体上に形成された静電荷像をあらかじめ摩擦により帯電させたトナーによって現像したのち、定着が行われる。定着方式については、現像によって得られたトナー像を加圧および加熱されたローラーを用いて定着するヒートローラー方式と、電気オープンまたはフラッシュビーム光を用いて定着する非接触定着方式とがある。これらのプロセスを問題なく通過するためには、トナーは、まず安定した帯電量を保持することが必要であり、次に紙への定着性が良好である必要がある。また、装置は加熱体である定着部を有し、装置内での温度が上昇するため、トナーがブロッキングしないことが必要である。最近では、省エネ化が必須となり、ヒートローラー方式において定着部の低温化が進んできた。そのため、トナーには、より低い温度で紙に定着する性能、つまり低温定着性が強く求められるようになってきた。さらに、最近では、フルカラー電子写真システムの普及に伴い、光沢のある画像を形成することができるト

ナーが求められている。

トナー用バインダー樹脂は、上述のようなトナー特性に大きな影響を与えるものであり、ポリスチレン樹脂、スチレンアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂等が知られているが、最近では、透明性と定着性のバランスが取りやすく、かつ、透明性に優れ、フルカラートナーに好適な特性を有することから、ポリエステル樹脂が特に注目されている。

しかし、ポリエステル系樹脂をバインダー樹脂とするトナーについては、定着性を良好とするため、特開平4-12367号公報や特開昭59-128558号公報に記載されているように、モノマーによる定着性の改良が提案されているが、得られる樹脂は分子量が高く、目標とする定着性能が得られないという問題がある。

また、特開平7-140714号公報、特開2002-287427号公報、特開2002-202634号公報、特開平4-313760号公報等に記載のように軟化温度、分子量の異なるポリエステル樹脂をブレンドすることが提案されているが、この方法では定着性と非オフセット性のバランス調整が難しいことのほか、高分子量成分とビスフェノールA誘導体成分や不飽和脂肪酸の如きモノマー成分と光沢性とのバランス調整が難しいという問題がある。

また、特開平4-362956号公報、特開平8-320593号公報等では、非線状ポリエステルに低融点の線状ポリエステルを混合して低温定着性を改良する試みがなされている。さらに、特開平10-339969号公報、特開2000-305316号公報等では、線状ポリエステルを用いた検討がなされている。

さらに、特開平8-30027号公報には、低温定着性を良好とした樹脂が提案されているが、粉碎性とのバランスが充分でなく、長期耐刷性を目標とする耐久性が不足するという問題がある。

これらの技術等により、定着性能の改良されたトナー用樹脂が開発されてきているが、定着性能に対する市場の要求はさらに厳しくなっており、上述の技術では、耐ブロッキング性、非オフセット性等の必要物性を保持しつつ、市場要求を満足させ得る低温定着性や光沢性を有する樹脂の開発には至っていなかった。

さらに最近では、省エネ化が必須となり、ヒートローラー方式において定着部の低温化が進んできた。そのため、トナーにはより低い温度で紙に定着する性能、つまり低温定着性が強く求められるようになってきている。また、より広いワーキングレンジが要求されることから、トナーの定着温度幅としても、より広い幅のものが要求されるようになってきている。

例えば、特開平4-362956号公報では、非線状ポリエステルと線状ポリエステルとを併用した結着樹脂が検討されている。具体的には、軟化温度が110～116℃の非線状ポリエステルと軟化点が85～102℃の線状ポリエステルとを併用した、定着温度幅が50℃以上であるトナーが開示されている。しかしながら、特開平4-362956号公報に記載されているトナーは、定着温度幅は広いものの、最低定着温度が150℃以上と高く、低温定着性がまだ十分でない。

特開平4-313760号公報では、軟化点の異なる2種の線状ポリエステルの併用した結着樹脂が検討されている。具体的には、軟化点が112～123℃である高軟化点の線状ポリエステルと軟化点が89～92℃である低軟化点の線状ポリエステルの併用した、定着温度幅が30℃以上であるトナーが開示されている。しかしながら、特開平4-313760号公報に記載されているトナーは、最低定着温度が150℃以上と高く、低温定着性がまだ十分でない。

従って、最近の複写機の高速化、小型化、省エネルギー化に鑑みれば、更なる低温定着性および定着温度幅の拡幅が望まれる。

#### 発明の開示

したがって、本発明の目的は、上記の如き従来技術の問題点を解決し、低温定着性、非オフセット性、光沢性等に優れ、また定着温度幅に優れたトナーを与えることのできるトナー用ポリエステル樹脂および樹脂組成物、並びにそれらを用いたトナーを提供することにある。

すなわち、本発明に係る第1の発明は、炭素数3～10の脂肪族ジオール成分を含む線状ポリエステル樹脂(A)と、炭素数3～10の脂肪族ジオール成分を含む線状ポリエステル樹脂であって該線状ポリエステル樹脂(A)とは異なる線状ポリエステル樹脂(B)とを含有し、各樹脂の全酸成分を100モル部とした場合の(線状ポリエステル樹脂(B)中における炭素数3～10の脂肪族ジオール成分のモル部) / (線状ポリエステル樹脂(A)中における炭素数3～10の脂肪族ジオール成分のモル部) が0.5～1.0の範囲にあるトナー用樹脂組成物、並びに該トナー用樹脂組成物を結着樹脂として含有するトナーである。

また、本発明に係る第2の発明は、炭素数3～10の脂肪族ジオール成分を含む線状ポリエステル樹脂(A)と、炭素数3～10の脂肪族ジオール成分を含む線状ポリエステル樹脂であって該線状ポリエステル樹脂(A)とは異なる線状ポリエステル樹脂(B)と、ビニル系樹脂(C)とを含有し、各樹脂の全酸成分を100モル部とした場合の(線状ポリエステル樹脂(B)中における炭素数3～10の脂肪族ジオール成分のモル部) / (線状ポリエステル樹脂(A)中における炭素数3～10の脂肪族ジオール成分のモル部) が

0.5～10の範囲にあるトナー用樹脂組成物、並びに該トナー用樹脂組成物を結着樹脂として含有するトナーである。

また、本発明に係る第3の発明は、炭素数3～10の脂肪族ジオール成分を全カルボン酸成分100モル部に対して10～60モル部含有し、ガラス転移温度が50～75℃の範囲にあり、質量平均分子量M<sub>w</sub>が25,000～100,000の範囲にあり、融点を持たない樹脂であり、軟化温度が150～220℃の範囲にあり、酸価が10mg KOH/g以下であるトナー用線状ポリエステル樹脂(a1)、並びに該トナー用線状ポリエステル樹脂を結着樹脂として含有するトナーである。

また、本発明に係る第4の発明は、ジカルボン酸成分とジオール成分とからなる線状ポリエステル樹脂であって、芳香族ジカルボン酸を全カルボン酸成分中50モル%以上、および炭素数4～8の脂肪族ジオールを全カルボン酸成分100モル部に対して60モル部以上含有し、ガラス転移温度が40～70℃の範囲にあり、質量平均分子量M<sub>w</sub>が4,000～10,000の範囲にあり、融点を持たない樹脂であり、軟化温度が90～120℃の範囲にあるトナー用線状ポリエステル樹脂(b1)、並びに該トナー用線状ポリエステル樹脂を結着樹脂として含有するトナーである。

また、本発明に係る第5の発明は、結着樹脂および着色剤を含有するトナーであって、結着樹脂の主成分がポリエステル樹脂からなり、このポリエステル樹脂はポリエステル樹脂(X)とポリエステル樹脂(Y)とを含み、ポリエステル樹脂(X)とポリエステル樹脂(Y)の配合比率が5/95～95/5(質量比)であり、ポリエステル樹脂(X)は質量平均分子量M<sub>w</sub>が25,000～100,000で軟化温度が150～220℃の線状ポリエステル樹脂であり、またポリエステル樹脂(Y)は質量平均分子量M<sub>w</sub>が2,0

00～10, 000の線状ポリエステル樹脂であり、最低定着温度が130℃以下で定着温度幅が40℃以上であることを特徴とするトナー、並びに該トナーにおいて用いられる結着樹脂である。

本発明によれば、低温定着性、非オフセット性、光沢性等に優れ、定着温度幅に優れたトナーを与えることのできるトナー用ポリエステル樹脂および樹脂組成物を得ることができ、このトナー用樹脂組成物を用いることにより、低温定着性、非オフセット性、光沢性に優れ、定着温度幅に優れたトナーを得ることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

はじめに、第1～第4の発明について説明する。

本発明に係る第1～第4の発明において用いる線状ポリエステル樹脂(A)および線状ポリエステル樹脂(B)には、炭素数3～10の脂肪族ジオール成分が必須成分として含有される。

この成分を含有することによって、得られるトナーの紙への定着性を優れたものとすることができる。炭素数3～10の脂肪族ジオール成分は、必要に応じて適宜選択して使用することができるが、なかでもネオペンチルグリコール、プロピレングリコールおよびシクロヘキサンジメタノールから選ばれる少なくとも1種の成分であるのが好ましい。これらの成分は、それぞれ単独で用いられてもよく、2種以上の併用であってもよい。

線状ポリエステル樹脂(A)と線状ポリエステル樹脂(B)における、炭素数3～10の脂肪族ジオール成分の含有量は、各樹脂の全酸成分を100モル部とした場合に、(線状ポリエステル樹脂(B)中における炭素数3～10の脂肪族ジオール成分のモル部) / (線状ポリエステル樹脂(A)中における炭素数3～10の脂肪族ジオール成分のモル部) が0.5～1.0の範囲にあることが必要で

ある。これは、この値が 0.5 未満の場合には、トナーの非オフセット性が不良となる傾向にあるためである。好ましくは 0.9 以上であり、さらに好ましくは 1 以上である。また、10 を超える場合にも、トナーの非オフセット性が不良となる傾向にあるためである。好ましくは 7 以下であり、さらに好ましくは 6 以下である。

線状ポリエステル樹脂 (A) は、全酸成分を 100 モル部とした場合に、炭素数 3 ~ 10 の脂肪族ジオール成分を 10 ~ 60 モル部の量で含有するのが好ましい。これは、この成分を 10 モル部以上とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは 15 モル部以上である。また、60 モル部以下とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは、55 モル部以下である。

線状ポリエステル樹脂 (B) は、全酸成分を 100 モル部とした場合に、炭素数 3 ~ 10 の脂肪族ジオール成分を 55 ~ 100 モル部の量で含有するのが好ましい。これは、この成分を 55 モル部以上とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは 60 モル部以上である。また、100 モル部以下とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは、95 モル部以下である。

線状ポリエステル樹脂 (A) や線状ポリエステル樹脂 (B) の構成成分として有用な他のジオール成分としては、例えば、ポリオキシエチレンー (2.0) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレンー (2.0) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (2.2) - ポリオキシエチレンー (2.0) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (6) - 2, 2



ービス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（２．２）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン－（２．４）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（３．３）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン等の芳香族ジオール成分が挙げられ、これらはそれぞれ単独でまたは２種以上の混合で 사용할ことができる。芳香族ジオール成分は、樹脂のガラス転移温度を上げる効果があるため、これを構成成分として使用すると、得られるトナーの耐ブロッキング性が向上する傾向にある。特に、ポリオキシプロピレン単位もしくはポリオキシエチレン単位の数  $n$  が  $2.1 \leq n \leq 8$  であるポリオキシプロピレン（ $n$ ）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパンおよび／または  $2.0 \leq n \leq 3.0$  であるポリオキシエチレン（ $n$ ）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパンが好ましい。

一方、これらの芳香族ジオール成分は、得られるトナーの光沢性に悪影響を及ぼす可能性があるため、その使用量は、全酸成分を１００モル部とした場合に、線状ポリエステル樹脂（Ａ）では１０モル部以下であるのが好ましく、線状ポリエステル樹脂（Ｂ）では５０モル部以下であるのが好ましい。

さらに、有用な他のジオール成分の例としては、例えば、エチレングリコール、水添ビスフェノールＡなどを挙げることができる。これらはそれぞれ単独でまたは２種以上の混合で 사용할ことができる。

線状ポリエステル樹脂（Ａ）や線状ポリエステル樹脂（Ｂ）の構成成分として有用なジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸またはそれらの低級アルキルエステルなどからの成分を挙げることができる。テレフタル酸もしくはイソフタル酸

の低級アルキルエステルの具体例として、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジブチル、イソフタル酸ジブチル等を挙げることができるが、ハンドリング性およびコストの点でテレフタル酸やイソフタル酸が好ましい。これらのジカルボン酸またはその低級アルキルエステルは、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

他の有用なジカルボン酸成分としては、例えば、フタル酸、セバシン酸、イソデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、またはそれらのモノメチル、モノエチル、ジメチルもしくはジエチルエステルまたはそれらの酸無水物からの成分が挙げることができる。これらのジカルボン酸成分は、トナーの定着性や耐ブロッキング性といった基本特性に関係するため、本発明の目的を損なわない範囲内において、要求性能に応じて適宜に使用することができる。

線状ポリエステル樹脂(A)は、軟化温度が150～220℃の範囲であるのが好ましい。これは、軟化温度を150℃以上とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは160℃以上であり、さらに好ましくは170℃以上である。また、軟化温度を220℃以下とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは210℃以下であり、さらに好ましくは200℃以下である。

また、線状ポリエステル樹脂(A)は、ガラス転移温度(以下T<sub>g</sub>という)が50～75℃の範囲であるのが好ましい。T<sub>g</sub>を50℃以上とすることによって、トナーの耐ブロッキング性が良好となる傾向にある。より好ましくは52℃以上である。一方、T<sub>g</sub>を7

5℃以下とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にある。より好ましくは73℃以下である。

また、線状ポリエステル樹脂（A）は、質量平均分子量M<sub>w</sub>が25,000～100,000の範囲であるのが好ましい。質量平均分子量M<sub>w</sub>を25,000以上とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にある。より好ましくは29,000以上である。質量平均分子量M<sub>w</sub>を100,000以下とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にある。より好ましくは90,000以下である。

また、線状ポリエステル樹脂（A）は、融点を持たないのが好ましい。線状ポリエステル樹脂（A）が融点を持たないことによって、トナーの定着性や光沢性が向上する傾向にある。

また、線状ポリエステル樹脂（A）の酸価は、10mg KOH/g以下であるのが好ましい。これによって、トナーの画像濃度が低下しにくくなる傾向にある。

特に、炭素数3～10の脂肪族ジオール成分を10～60モル部含有し、ガラス転移温度が50～75℃であり、質量平均分子量M<sub>w</sub>が25,000～100,000であり、融点を持たない線状ポリエステル樹脂（a）であることが好ましい。

さらに、炭素数3～10の脂肪族ジオール成分を10～60モル部含有し、ガラス転移温度が50～75℃の範囲にあり、質量平均分子量M<sub>w</sub>が25,000～100,000の範囲にあり、融点を持たない樹脂であり、軟化温度が150～220℃の範囲にあり、酸価が10mg KOH/g以下であるトナー用線状ポリエステル樹脂（a1）であることが最も好ましい。

線状ポリエステル樹脂（a1）を用いることによって、定着面が平滑で、定着性の良好なトナーを提供できる樹脂を得ることができ

る。

線状ポリエステル樹脂（a 1）における炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオールとしては、特に制限されないが、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコールおよびシクロヘキサンジメタノールから選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

線状ポリエステル樹脂（a 1）の軟化温度は、非オフセット性の面から 160℃以上がより好ましく、170℃以上がさらに好ましい。また、線状ポリエステル樹脂（a 1）の軟化温度は、定着性の面から 210℃以下がより好ましく、200℃以下がさらに好ましい。

また、線状ポリエステル樹脂（a 1）のガラス転移温度は、耐ブロッキング性の面から 52℃以上であることが好ましく、定着性の面から 73℃以下であることが好ましい。

また、線状ポリエステル樹脂（a 1）の質量平均分子量  $M_w$  は、非オフセット性の面から 29,000 以上であることがより好ましく、定着性の面から 90,000 以下であることがより好ましい。

また、線状ポリエステル樹脂（a 1）の酸価は、画像濃度安定性の面から 8 mg KOH / g 以下であることが特に好ましい。

線状ポリエステル樹脂（B）は、軟化温度を 70 ～ 110℃の範囲とするのが好ましい。軟化温度を 70℃以上とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にある。より好ましくは 80℃以上であり、さらに好ましくは 90℃以上である。軟化温度を 110℃以下とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にある。より好ましくは 108℃以下であり、さらに好ましくは 105℃以下である。

また、線状ポリエステル樹脂（B）は、質量平均分子量  $M_w$  を 2,000 ～ 10,000 の範囲とするのが好ましい。質量平均分子

量 $M_w$ を2,000以上とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にある。より好ましくは3,000以上である。質量平均分子量 $M_w$ を10,000以下とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にある。

また、線状ポリエステル樹脂 (B) は融点を持たないのが好ましい。線状ポリエステル樹脂 (B) が融点を持たないことによって、トナーの定着性や光沢性が向上する傾向にある。

線状ポリエステル樹脂 (B) は、 $T_g$ を40～70℃の範囲とするのが好ましい。 $T_g$ を40℃以上とすることによって、トナーの耐ブロッキング性が良好となる傾向にある。より好ましくは45℃以上である。一方、 $T_g$ を70℃以下とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にある。より好ましくは67℃以下である。

また、線状ポリエステル樹脂 (B) の酸価は、30 mg KOH/g 以下であるのが好ましい。これによって、トナーの画像濃度が低下しにくくなる傾向にある。より好ましくは、20 mg KOH/g 以下である。特に、トナー中の荷電制御剤 (荷電制御樹脂) の分散性を高め、画像濃度の安定性を良好とするためには、線状ポリエステル樹脂 (B) の酸価を線状ポリエステル樹脂 (A) の酸価よりも高くするのが好ましい。

特に、線状ポリエステル樹脂 (B) としては、炭素数3～10の脂肪族ジオール成分を55～100モル部含有し、ガラス転移温度が40～70℃であり、質量平均分子量 $M_w$ が2,000～10,000であり、融点を持たない線状ポリエステル樹脂 (b) であることが好ましい。

さらに、線状ポリエステル樹脂 (B) は、ジカルボン酸成分とジオール成分とからなる線状ポリエステル樹脂であって、芳香族ジカ

ルボン酸成分を全カルボン酸成分中 50 モル%以上、および炭素数 4～8 の脂肪族ジオールを全カルボン酸成分 100 モル部に対して 60 モル部以上含有し、ガラス転移温度が 40～70℃の範囲にあり、質量平均分子量  $M_w$  が 4,000～10,000 の範囲にあり、融点を持たない樹脂であり、軟化温度が 90～120℃の範囲にある線状ポリエステル樹脂 (b1) であることが最も好ましく、この場合に低温定着性が最も良好となり、この線状ポリエステル樹脂 (b1) の場合には単独で用いることができ、他の線状ポリエステル樹脂 (A) を併用しなくても本発明の目的を達成することができる傾向にある。

この場合、芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸またはそれらの低級アルキルエステルなどからの成分等が挙げられる。これらの成分はそれぞれ単独でまたは 2 種以上を組み合わせて使用することができる。

線状ポリエステル樹脂 (b1) においては、ジカルボン酸成分として芳香族ジカルボン酸を全カルボン酸成分中 50 モル%以上、好ましくは 90 モル%以上、より好ましくは 95 モル%以上の量で用いる。これは、芳香族ジカルボン酸成分を 50 モル%以上とすることにより、得られる樹脂の定着性、耐ブロッキング性等の物性バランスが良好となる傾向にあるためである。

また、炭素数 4～8 の脂肪族ジオール成分を構成するジオールとしては、ネオペンチルグリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール等が挙げられる。なかでも、ネオペンチルグリコールは、紙との親和性が高く、低温定着性に優れる樹脂が得られるため、特に好ましい。

線状ポリエステル樹脂（b 1）で用いるジオール成分は、炭素数 4～8 の脂肪族ジオールを全カルボン酸成分 100 モル部に対して 60 モル部以上含有するものである。これは、炭素数が 4 以上の成分を 60 モル部以上用いることによりポリエステル樹脂の結晶化を抑制でき、透明性、光沢性に有効である傾向にあるためであり、炭素数 8 以下とすることにより得られる樹脂の柔軟性が増し、トナーの定着性が良好となる傾向にあるためである。炭素数 4～8 の脂肪族ジオールの含有量は、好ましくは 70 モル部以上である。

また、線状ポリエステル樹脂（b 1）は、質量平均分子量（Mw）が 4,000～10,000 の範囲である。これは、Mw を 4,000 以上とすることで樹脂の強度が十分となる傾向にあるためである。好ましくは、5,000 以上である。また、Mw を 10,000 以下とすることで低温定着性が良好となる傾向にあるためである。好ましくは、8,000 以下である。

また、線状ポリエステル樹脂（b 1）は、軟化温度が 90～120℃ の範囲である。これは、軟化温度を 90℃ 以上とすることで、トナーの耐ブロッキング性が良好となる傾向にあるためである。好ましくは、95℃ 以上である。また、軟化温度を 120℃ 以下とすることで、トナーの低温定着性が良好となる傾向にあるためである。好ましくは、110℃ 以下である。

また、線状ポリエステル樹脂（b 1）は、ガラス転移温度が 40～70℃ の範囲である。これは、ガラス転移温度を 40℃ 以上とすることで、トナーの耐ブロッキング性が良好となる傾向にあるためである。好ましくは、50℃ 以上である。また、ガラス転移温度を 70℃ 以下とすることで、トナーの低温定着性が良好となる傾向にあるためである。好ましくは 65℃ 以下である。

また、線状ポリエステル樹脂（b 1）は、酸価が 0.5～30 m

g KOH / g の範囲であることが好ましい。これは、酸価が 0.5 mg KOH / g 未満である樹脂はその生産性が低い傾向にあるためである。より好ましくは、1 mg KOH / g 以上である。また、酸価が 30 mg KOH / g を超えると得られるトナー画像の安定性が低下する傾向にあるためである。より好ましくは、25 mg KOH / g 以下である。

また、本発明においては、線状ポリエステル樹脂 (A) の軟化温度が、線状ポリエステル樹脂 (B) の軟化温度よりも 20℃ 以上高いことが好ましい。これによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にある。40℃ 以上高いことがより好ましく、50℃ 以上高いことがさらに好ましい。

線状ポリエステル樹脂 (A) や線状ポリエステル樹脂 (B) は、上述のジカルボン酸等の酸成分とジオール等のアルコール成分を、エステル化反応またはエステル交換反応、および縮合反応を経て重合することによって得ることができる。重合に際しては、例えば、チタンテトラブトキシド、ジブチルスズオキシド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、2 硫化スズ、3 酸化アンチモン、2 酸化ゲルマニウム等の重合触媒を用いることができる。また、重合温度は、180～290℃ の範囲とするのが好ましい。

また、ポリエステル樹脂の製造時における重合反応の進行は、反応系内の樹脂の分子量（粘度、軟化温度）増加に応じて上昇する、重合容器中の攪拌翼（一定速度で回転）のトルク値から確認可能である。この場合は、所望する樹脂の軟化温度に対応するトルク値に達した時を重合の終点とすることができる。

特に、線状ポリエステル樹脂 (a1) の製造条件としては、ジカルボン酸成分とジオール成分とを 250～280℃ の範囲の温度、及び 200～500 kPa の範囲の圧力でエステル化反応させた



後、250～300℃の範囲であるとともにエステル化反応温度よりも5℃以上高い温度、及び1kPa以下の圧力で縮重合するものが、特に好ましい。

これは、エステル化反応温度を250℃以上とすることによって、ジカルボン酸成分とジオール成分との反応性が良好となり、未反応モノマー量を減少させることができる傾向にあるためである。より好ましくは260℃以上である。また、エステル化反応温度を280℃以下とすることによって、反応中の低沸点モノマー（ジオール成分等）の蒸発を抑制することができ、未反応モノマー量を減少させることができる傾向にあるためである。より好ましくは270℃以下である。

また、エステル化反応中の圧力を200kPa以上とすることによって、反応中の低沸点モノマーの反応系外への留出を抑制することができ、未反応モノマー量を減少させることができる傾向にあるためである。より好ましくは、250kPa以上である。一方、500kPa以下とすることによって、特にエステル化反応末期に生じる水の反応系外への留出が容易となり、ジカルボン酸成分とジオール成分との反応率を高めることができる傾向にあるためである。より好ましくは450kPa以下である。

さらに、エステル化反応に続く縮重合時における反応温度を250℃以上とすることによって、重縮合反応性が良好となり、軟化温度が高く、非オフセット性に優れたトナー用樹脂を得ることができる傾向にあるためである。より好ましくは、260℃以上である。また、縮重合時における反応温度を300℃以下とすることによって、樹脂の熱分解が抑制され、軟化温度が高く、非オフセット性に優れたトナー用樹脂を得ることができる傾向にあるためである。より好ましくは、290℃以下である。

また、縮重合時の圧力を 1 k P a 以下とすることによって、重縮合反応性が良好となり、軟化温度が高く、非オフセット性に優れたトナー用樹脂を得ることができる傾向にあるためである。より好ましくは、0.8 k P a 以下である。

さらに、本発明においては、エステル化反応温度より 5℃ 以上高い温度で、縮重合を行うのが特に好ましい。5℃ 以上高い温度で縮重合することで、オリゴマーや未反応成分の留出が抑制され、重縮合反応性が良好となることによって、軟化温度が高く、非オフセット性に優れたトナー用樹脂を得ることができる傾向にあるためである。より好ましくは 7℃ 以上である。

また、重合触媒としては、アンチモン、チタン、スズ、亜鉛およびマンガンから選ばれる少なくとも一種以上の金属原子が、全酸成分に対して 50 ~ 5000 p p m となる量を使用するのが好ましい。これは、金属原子が 50 p p m 以上となる量の重合触媒を使用することによって、軟化温度が高く、非オフセット性に優れたトナー用樹脂を得ることができる傾向にあるためである。より好ましくは、80 p p m 以上である。また、5000 p p m 以下となる量を使用することによって、光沢性に優れ、着色のないトナー用樹脂を得ることができる傾向にあるためである。より好ましくは、4800 p p m 以下である。

本発明のトナー用樹脂組成物は、線状ポリエステル樹脂 (A) を 3 ~ 50 質量% 含有するのが好ましく、線状ポリエステル樹脂 (B) を 50 ~ 97 質量% 含有するのが好ましい。

これは、線状ポリエステル樹脂 (A) を 3 質量% 以上とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは 5 質量% 以上である。一方、50 質量% 以下とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にあるため

である。より好ましくは45質量%以下である。

また、線状ポリエステル樹脂(B)を50質量%以上とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは55質量%以上である。一方、97質量%以下とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは95質量%以下である。

本発明のトナーは、上述のトナー用樹脂組成物を結着樹脂として含有するものである。結着樹脂の80～100質量%がこのトナー用樹脂組成物からなるのが好ましく、その他ビニル系樹脂、環状オレフィン樹脂、エポキシ樹脂等と併用してもよい。

なかでも、特に印刷速度を低下させ、HOSオフセット性が良好となる傾向にあることから、ビニル系樹脂(C)を併用することが好ましい。

ビニル系樹脂(C)を併用する場合には、本発明のトナー用樹脂組成物は、線状ポリエステル樹脂(A)を3～50質量%、線状ポリエステル樹脂(B)を10～96質量%、ビニル系樹脂(C)を1～40質量%含有するのが好ましい。

ビニル系樹脂(C)としては、スチレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、スチレンーアクリル系樹脂等を挙げることができるが、

なかでも非オフセット性と帯電性を良好とする点から、スチレンーアクリル系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂が好ましい。

ビニル系樹脂(C)を構成するビニル系単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*t* e r t-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*

ードデシルスチレン、p-フェニルスチレン、3,4-ジシクロスチレン等のスチレン系単量体や、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル系単量体や、(メタ)アクリル酸、ケイヒ酸等の不飽和モノカルボン酸や、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸系単量体や、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル等の不飽和ジカルボン酸モノエステル系単量体や、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル等の不飽和ジカルボン酸ジエステル系単量体を挙げることができる。

これらは、1種類以上を適宜選択して使用することができるが、帯電性と粉碎性の点からスチレン系単量体が好ましく、なかでもスチレンが好ましい。特に、スチレンのビニル系樹脂(C)における使用比率の上限を85質量%とすることによって、トナーの画像性をさらに向上させることができる。

また、定着性の点から、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル系単量体が好ましい。

ビニル系樹脂(C)は、実質的にゲル分を有さないのが好ましい。このゲル分はTHF(テトラヒドロフラン)不溶分のことを意味する。ビニル系樹脂(C)がゲル分を有さないことによって、トナ

一の定着性が良好となる傾向にあるためである。

また、ビニル系樹脂（C）は、軟化温度が $115 \sim 180^{\circ}\text{C}$ の範囲であるのが好ましい。これは、軟化温度を $115^{\circ}\text{C}$ 以上とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは $120^{\circ}\text{C}$ 以上である。また、軟化温度を $180^{\circ}\text{C}$ 以下とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは $170^{\circ}\text{C}$ 以下である。

さらに、ビニル系樹脂（C）は、 $T_g$ が $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲であるのが好ましい。 $T_g$ を $50^{\circ}\text{C}$ 以上とすることによって、トナーの耐ブロッキング性が良好となる傾向にある。より好ましくは $52^{\circ}\text{C}$ 以上である。 $T_g$ を $70^{\circ}\text{C}$ 以下とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にある。より好ましくは $68^{\circ}\text{C}$ 以下である。

また、ビニル系樹脂（C）は、質量平均分子量 $M_w$ が $40,000 \sim 400,000$ の範囲であるのが好ましい。質量平均分子量 $M_w$ を $40,000$ 以上とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にある。より好ましくは $50,000$ 以上である。質量平均分子量 $M_w$ を $400,000$ 以下とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にある。より好ましくは $60,000$ 以下である。

さらに、ビニル系樹脂（C）の酸価は、 $40 \text{ mg KOH/g}$ 以下とするのが好ましい。これによって、トナーの画像濃度が低下しにくくなる傾向にある。より好ましくは $30 \text{ mg KOH/g}$ 以下である。

ビニル系樹脂（C）は、上述のビニル系単量体を懸濁重合、乳化重合、塊状重合、溶液重合等の方法で重合することによって得ることができる。重合時に使用する開始剤としては、過酸化物系開始剤、アゾ系開始剤、レドックス系開始剤等を挙げることができ、乳化

剤、分散剤、分散助剤、そして溶剤などの重合助剤を、必要に応じて選択して用いることができる。

本発明のトナーは、さらに、離型剤、着色剤、荷電制御剤、流動改質剤、磁性体等を含むことができる。

離型剤としては、例えば、融点が60～100℃の範囲であるものが好ましい。これは、融点が60℃以上のものを使用することによって、トナーの耐ブロッキング性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは65℃以上である。また、融点が100℃以下のものを使用することによって、トナーの低温定着性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは、95℃以下である。

融点が60～100℃の離型剤としては、ライスワックス（融点79℃）、カルナバワックス（融点83℃）、パラフィンワックス（融点60～90℃）、蜜蝋（融点64℃）等を挙げることができる。

これらは、必要に応じて1種以上を適宜選択して使用することができるが、なかでも25℃における針入度が3以下であるものが好ましい。これは、25℃における針入度が3以下であるものを使用するとトナーの画像安定性が良好となる傾向にあるためである。

離型剤は、上述の線状ポリエステル樹脂（A）や線状ポリエステル樹脂（B）の添加剤として、あらかじめ配合しておくことができ、離型剤の存在下でこれらのポリエステル樹脂を重合することもできる。特に、アルコール成分を含む離型剤の存在下で重合を行うと、アルコール成分の一部がモノマー成分と反応し、重合体成分と離型剤成分との相溶性が向上する。これによって、本発明のトナー中に含有される、離型剤成分の分散径をより小さくすることができ、トナーの非オフセット性が向上する傾向にある。

25℃における針入度が3以下であり、アルコール成分を含む

る離型剤成分としては、例えば、ライスワックスやカルナバワックス等を挙げることができ、なかでもカルナバワックスが定着性を良好とする点で特に好ましい。

また、本発明のトナーには、必要に応じて、その他の離型剤を配合することができる。その他の離型剤としては、ポリプロピレン系ワックス、ポリエチレン系ワックス、合成エステル系ワックス、脂肪酸アミド、シリコーン系ワックス等を挙げることができる。

これらの離型剤は、本発明のトナー中に1～10質量%の範囲で含有されるのが好ましい。これは、離型剤成分の含有量を1質量%以上とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは1.5質量%以上である。また、含有量を10質量%以下とすることによって、トナーの光沢性や画像安定性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは9質量%以下である。

本発明のトナーに使用できる着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染顔料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染料もしくは顔料などを挙げることができる。これらの染料や顔料はそれぞれ単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。フルカラートナーの場合には、イエローとしてベンジジンイエロー、モノアゾ系染顔料、縮合アゾ系染顔料など、マゼンタとしてキナクリドン、ローダミン系染顔料、モノアゾ系染顔料など、シアンとしてフタロシアニンブルーなどが挙げられる。着色剤は、トナーの色調や画像濃度、熱特性の点から、トナー中に2～10質量%程度の量で使用されるのが好ましい。

本発明のトナーに使用できる荷電制御剤としては、正帯電制御剤として4級アンモニウム塩や、塩基性もしくは電子供与性の有機物質等が挙げられ、負帯電制御剤として金属キレート類、含金属染料、酸性もしくは電子求引性の有機物質等が挙げられる。カラートナーの場合、帯電制御剤が無色ないし淡色で、トナーへの色調障害がないことが重要であり、例としてはサリチル酸またはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウム等との金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物等が挙げられる。さらに、スチレン系重合体、アクリル酸系重合体、メタクリル酸系重合体、スルホン酸基を有するビニル重合体を荷電制御剤として用いてもよい。これらの荷電制御剤は、トナー中に0.5～5質量%の量で使用するのが好ましい。これは、荷電制御剤を0.5質量%以上とすることによってトナーの帯電量が十分なレベルとなり、5質量%以下とすることによって荷電制御剤の凝集による帯電量の低下が抑制される傾向にあるためである。

本発明のトナーに使用できる流動改質剤などの添加剤としては、微粉末のシリカ、アルミナ、チタニア等の流動性向上剤、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末、スチレン樹脂、アクリル樹脂などの抵抗調節剤、滑剤などが挙げられ、これらは内添剤または外添剤として使用することができる。これらの添加剤は、トナー中に0.05～10質量%の量で使用する。これらの添加剤の使用量を0.05質量%以上とすることによってトナーの性能改質効果が十分に得られる傾向にあり、10質量%を以下とすることによってトナーの画像安定性が良好となる傾向にある。

本発明のトナーは、磁性1成分現像剤、非磁性1成分現像剤、2成分現像剤の何れの現像剤としても使用することができる。磁性1



成分現像剤として用いる場合には、磁性体を含有し、磁性体としては、例えば、フェライト、マグネタイト等をはじめとする、鉄、コバルト、ニッケル等を含む強磁性の合金の他、化合物や強磁性元素を含まないが、適当に熱処理することによって強磁性を示すようになる合金、例えば、マンガン－銅－アルミニウム、マンガン－銅－スズ等のマンガンと銅とを含むいわゆるホイスラー合金、二酸化クロム等が挙げられる。これらの磁性体は、好ましくはトナー中に40～60質量%の範囲で使用することができる。磁性体の使用量を40質量%以上とすることによってトナーの帯電量が十分なレベルとなる傾向にあり、60質量%以下とすることによってトナーの定着性が良好となる傾向にある。また、2成分現像剤として用いる場合、キャリアと併用して用いられる。キャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉などの磁性物質、それらの表面に樹脂コーティングを施したもの、磁性キャリア等の公知のものを使用することができる。樹脂コーティングキャリアのための被覆樹脂としては、一般に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル共重合系樹脂、シリコーン系樹脂、変性シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、それらの樹脂の混合物などを使用することができる。

本発明のトナーは、例えば、上述のトナー用組成物、および離型剤、着色剤、荷電制御剤、流動改質剤、磁性体等を混合した後、2軸押出機などで熔融混練し、粗粉碎、微粉碎、分級を行い、必要に応じて無機粒子の外添処理等を行って製造することができる。特に、混練工程においては、押出機のシリンダー内温度がポリエステル系樹脂の軟化温度よりも高い温度で混練するのが好ましい。また、上記工程において、微粉碎乃至分級後にトナー粒子を球形にするなどの処理を行ってもよい。

本発明のトナーにおいては、これが含有するトナー用樹脂組成物の  $T_g$  が  $45 \sim 70^\circ\text{C}$  の範囲であるのが好ましい。 $T_g$  を  $45^\circ\text{C}$  以上とすることによって、トナーの耐ブロッキング性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは  $47^\circ\text{C}$  以上である。 $T_g$  を  $70^\circ\text{C}$  以下とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にある。より好ましくは  $68^\circ\text{C}$  以下である。

また、本発明のトナーは、これが含有するトナー用樹脂組成物の軟化温度が  $90 \sim 140^\circ\text{C}$  の範囲であるのが好ましい。軟化温度を  $90^\circ\text{C}$  以上とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にある。より好ましくは  $95^\circ\text{C}$  以上であり、さらに好ましくは  $100^\circ\text{C}$  以上である。軟化温度を  $140^\circ\text{C}$  以下とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にある。より好ましくは  $130^\circ\text{C}$  以下、さらに好ましくは  $120^\circ\text{C}$  以下である。

さらに、本発明のトナーは、これが含有するトナー用樹脂組成物の  $120^\circ\text{C}$  での熔融粘度が  $100 \sim 5000 \text{ Pa S}$  の範囲であるのが好ましい。熔融粘度を  $100 \text{ Pa S}$  以上とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にある。より好ましくは  $200 \text{ Pa S}$  以上である。熔融粘度を  $5000 \text{ Pa S}$  以下とすることによって、トナーの定着性や光沢性が良好となる傾向にある。より好ましくは  $4600 \text{ Pa S}$  以下である。

また、本発明のトナーは、これが含有するトナー用樹脂組成物の質量平均分子量  $M_w$  が  $8,000 \sim 60,000$  の範囲であるのが好ましい。質量平均分子量  $M_w$  を  $8,000$  以上とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にある。より好ましくは、 $10,000$  以上である。質量平均分子量  $M_w$  を  $60,000$  以下とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にある。より好ましくは  $50,000$  以下である。

さらに、本発明のトナーは、光沢度が10～40の範囲であるのが好ましい。光沢度を10以上とすることによってトナーの発色が良好となり、得られる画像の光沢性が良好となる傾向にある。より好ましくは20以上であり、さらに好ましくは30以上である。また、光沢度を40以下とすることによって、過剰なトナーの発色を抑え、画質が良好となる傾向にあり好ましい。

また、本発明のトナーは、平均粒径が7  $\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。これは、トナーの平均粒径が7  $\mu\text{m}$ 以下であることによって、非オフセット性に優れるとともに、光沢性や解像度に優れた画像が得られる傾向にあるためである。

次に、第5の発明について説明する。

本発明に係る第5の発明においては、ポリエステル樹脂(X)として、質量平均分子量 $M_w$ が25,000～100,000で軟化温度が150～220℃の線状ポリエステルを用い、ポリエステル樹脂(Y)として、質量平均分子量 $M_w$ が2,000～10,000の線状ポリエステルを用い、ポリエステル樹脂(X)とポリエステル樹脂(Y)の質量比が5:95～95:5の範囲で併用することによって、最低定着温度が130℃以下で低温定着幅が40℃以上であるトナーを得ることができる。

一般に、定着温度幅は、ローラー速度が遅くなる程狭くなる傾向にある。従って、低速機では、低温定着幅が狭くなる傾向にあり、本発明に係る第5の発明は、低速機においても十分な定着温度幅を確保できるトナーに関するものである。第5の発明でいう、最低定着温度とは、複写機「PAGE PREST N4-612II」(カシオ電子工業社製)を改造した装置を用い、熱ローラー設定温度を順次下げながら、A4普通紙の上部に印刷した画像がローラーに付着し、紙の下余白部分を汚すかどうかを目視にて確認し、汚れの

生じない最低の設定温度である。また、定着温度幅とは、最高定着温度と最低定着温度の差であり、最高定着温度とは、前記熱ローラーの設定温度を順次上昇させながら定着画像の光沢度を測定し、光沢度が最大を示す温度である。

トナーの最低定着温度が130℃を超える場合は、熱ローラーの設定温度が高くなり、プリンターの消費電力が増大するため、好ましくない。

また、トナーの定着温度幅が40℃未満の場合は、熱ローラー温度が変動する際にオフセット現象が起こり易いため、好ましくない。

本発明に係る第5の発明においては、ポリエステル樹脂(X)は、質量平均分子量 $M_w$ が25,000~100,000で軟化温度が150~220℃の線状ポリエステルであればよく、特に制限されないが、前述したポリエステル樹脂(A)とすることが好ましい。また、ポリエステル樹脂(Y)は、質量平均分子量 $M_w$ が2,000~10,000の線状ポリエステル樹脂であれば、特に制限されないが、前述のポリエステル樹脂(B)とすることが好ましい。

また、ポリエステル樹脂(Y)として、組成、重量平均分子量、軟化温度、 $T_g$ の少なくとも1つが異なる2種以上のポリエステルを併用すると、特に最低定着温度と定着温度幅とのバランスが良好となる傾向にあることから、ポリエステル樹脂(Y)として少なくとも2種のポリエステルを用いることが好ましい。

また、ポリエステル樹脂(Y)として少なくとも2種のポリエステルを用いる場合、それらの2種のポリエステルの軟化温度差が5℃以上あることが好ましい。ポリエステル樹脂(Y)として、軟化温度の差が5℃以上あるポリエステルを少なくとも2種含む場合に、定着温度幅を広くすることができる傾向にある。この軟化温度の

差の上限値は、特に制限されないが、 $20^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。この軟化温度の差が $20^{\circ}\text{C}$ 以下の場合に、トナーの定着温度幅が良好となる傾向にある。

ポリエステル樹脂（X）とポリエステル樹脂（Y）との配合比率は、 $5 : 95 \sim 95 : 5$ （質量比）である。本発明においては、ポリエステル樹脂（X）とポリエステル樹脂（Y）とを併用し、その配合比率を上記比率とすることによって、最低定着温度が $130^{\circ}\text{C}$ 以下であり、定着温度幅が $40^{\circ}\text{C}$ 以上であるトナーを得ることができる。この配合比率は、 $10 : 90 \sim 90 : 10$ であることがより好ましく、 $15 : 85 \sim 85 : 15$ であることが特に好ましい。

また、ポリエステル樹脂（X）とポリエステル樹脂（Y）の含有量については、特に制限されないが、その合計量が結着樹脂中 $50$ 質量％以上であることが好ましい。

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。

また、これらの例で示される樹脂やトナーの評価方法は以下の通りである。

#### 樹脂／トナー評価方法

##### 1) 軟化温度

島津製作所（株）製フローテスターCFT-500を用い、 $1\text{ mm } \phi \times 10\text{ mm}$ のノズルにより、荷重 $294\text{ N}$ （ $30\text{ Kg f}$ ）、昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の等速昇温下で測定した時、サンプル $1.0\text{ g}$ 中の $1/2$ が流出したときの温度。

##### 2) 酸価

KOH溶液を用いた滴定法による測定値。

##### 3) 質量平均分子量

質量平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ

ィー（東ソー社製HCL-8200）を用いて以下の測定条件で行ったものである。

カラム条件 : G4000Hx1×G2000Hx1

オープン温度 : 40℃

溶離剤 : テトラヒドロフラン

流速 : 1 ml / 分

試料濃度 : 0.4 質量%

注入量 : 100  $\mu$  l

検出器 : RI

#### 4) 融点

示差走差熱量計を用いて、昇温速度5℃/分で測定した時の吸熱ピークを融点とした。

#### 5) ガラス転移温度

示差走差熱量計を用いて、昇温速度5℃/分で測定した時のチャートのベースラインとT<sub>g</sub>近傍にある吸熱カーブの接線との交点の温度。

#### 6) 溶融粘度

REOLOGICA社製レオメーターDyna lyser DAR-100を用い、サンプル1gを固め、25mmφの平行平板にはさみこみ、150℃の温度で厚さ0.5～1.0mmに調整したのち、80～250℃まで3℃/分で昇温し、周波数1Hz、ストレイン1%の条件下で測定した。

#### 7) 非オフセット性の評価法

##### 7) - 1. 評価法1（中速度プリンター用評価方法）

シリコーンオイルが塗布されていない定着ローラーを有し、ローラー速度100mm/秒に設定した温度変更可能であるプリンター（カシオ電子工業社製複写機「PAGE PREST N4-612

I I」を改造した装置)を用いて印刷を行い、非オフセット性の評価を行った。また、定着時に定着ローラーにトナーが移行するときの最高温度をオフセット発生温度と定め、以下の基準を用いて非オフセット性を判断した。

◎ (非常に良好) : オフセット発生温度が 230℃以上

○ (良好) : オフセット発生温度が 220℃以上 230℃未満

△ (使用可能) : オフセット発生温度が 200℃以上 220℃未満

× (劣る) : オフセット発生温度が 200℃未満

#### 7) - 2. 評価法 2 (中速度、低温プリンター用評価方法)

シリコンオイルが塗布されていない定着ローラーを有し、ローラー速度 100 mm/秒に設定した温度変更可能であるプリンター (カシオ電子工業社製複写機「PAGE PREST N4-612 I I」を改造した装置)を用いて印刷を行い、非オフセット性の評価を行った。また、定着時に定着ローラーにトナーが移行するときの最高温度をオフセット発生温度と定め、以下の基準を用いて非オフセット性を判断した。

◎ (非常に良好) : HOS 発生温度が 200℃以上

○ (良好) : HOS 発生温度が 185℃以上 200℃未満

△ (使用可能) : HOS 発生温度が 175℃以上 185℃未満

× (劣る) : HOS 発生温度が 175℃未満

#### 7) - 3. 評価法 3 (低速度プリンター用評価方法)

シリコンオイルが塗布されていない定着ローラーを有し、ローラー速度 50 mm/s に設定した温度変更可能であるプリンター (

カシオ電子工業社製複写機「PAGEPREST N4-612II」を改造した装置）を用いて印刷を行い、非オフセット性の評価を行った。また、定着時に定着ローラーにトナーが移行するときの最高温度をオフセット発生温度と定め、以下の基準を用いて非オフセット性を判断した。

◎（非常に良好）：オフセット発生温度が230℃以上

○（良好）：オフセット発生温度が220℃以上230℃未満

△（使用可能）：オフセット発生温度が200℃以上220℃未満

×（劣る）：オフセット発生温度が200℃未満

#### 7) - 4. 評価法4（低中速度プリンター用評価方法）

複写機「PAGEPREST N4-612II」（カシオ電子工業社製）を改造した装置を用い、未定着画像を画出し、定着温度領域のテストを行った。ここで用いた定着ローラーは、シリコンオイルが塗布されていない定着ローラーであり、ニップ幅3mm、線速70mm/sに設定したものである。熱ローラー設定温度を5℃ずつ上昇させながら、A4普通紙（大昭和製紙製BM64T）の上部に印刷した画像がローラーに付着し、紙の下余白部分を汚すかどうかを目視にて確認する作業を200℃まで繰り返し、この定着画像について日本電色工業株式会社製のグロスメーターPG-1を用い、入射角75度のときの光沢度測定値を測定した。光沢度は設定温度の上昇に伴い増加するが、ある温度を境に低下する。このように光沢度が低下し始める設定温度をホットオフセット発生温度とみなし、光沢度が最大を示す温度を最高定着温度とした。

#### 8) 定着性の評価法

##### 8) - 1. 評価法1（中速度プリンター用評価方法）



非オフセット性の評価法 1 と同一の条件でトナーを紙に定着させたときに、トナーが紙に定着し始めるときの最低温度を定着温度とし、以下の基準で判定した。

- ◎（非常に良好）：定着温度が 120℃未満
- （良好）：定着温度が 120℃以上 130℃未満
- △（使用可能）：定着温度が 130℃以上 160℃未満
- ×（劣る）：定着温度が 160℃以上

8) - 2. 評価法 2（中速度、低温プリンター用評価方法）

非オフセット性の評価法 2 と同一の条件でトナーを紙に定着させたときに、コールドオフセットの発生しない最低ローラー温度を定着開始温度とし、以下の基準にて低温定着性を判断した。

- ◎（非常に良好）：定着開始温度が 125℃以下
- （良好）：定着開始温度が 125℃を超え、135℃以下
- △（使用可能）：定着開始温度が 135℃を超え、145℃以下
- ×（劣る）：定着開始温度が 145℃を超える

8) - 3. 評価法 3（低速度プリンター用評価方法）

非オフセット性の評価法 3 と同一の条件でトナーを紙に定着させたときに、トナーが紙に定着し始めるときの最低温度を定着温度とし、以下の基準で判定した。

- ◎（非常に良好）：定着温度が 120℃未満
- （良好）：定着温度が 120℃以上 130℃未満
- △（使用可能）：定着温度が 130℃以上 160℃未満
- ×（劣る）：定着温度が 160℃以上

8) - 4. 評価法 4（低中速度プリンター用評価方法）

非オフセット性の評価法 4 の測定に準じ、トナー像を転写して上

述の熱ローラ一定着機により定着処理を行い、熱ローラ設定温度を5℃ずつ下げながら、A4普通紙（大昭和製紙製BM64T）の上部に印刷した画像がローラに付着し、紙の下余白部分を汚すかどうかを目視にて確認し、汚れの生じない最低の設定温度を最低定着温度とした。

#### 9) 定着温度幅

最高定着温度と最低定着温度の差を定着温度幅とした。

#### 10) 耐ブロッキング性

トナーを約5g秤量してサンプル瓶に投入し、これを50℃に保温された乾燥機に約24時間放置し、トナーの凝集程度を評価して耐ブロッキング性の指標とした。評価基準を以下の通りとした。

◎（良好）：サンプル瓶を逆さにするだけで分散する

○（使用可能）：サンプル瓶を逆さにし、2～3回叩くと分散する

×（劣る）：サンプル瓶を逆さにし、4回以上叩くと分散する

#### 11) 光沢度

150℃で画像をトナーに定着させ、日本電色工業株式会社製のグロスメーターPG-1を用いて測定を行い、入射角75度のときの測定値により、以下の基準で評価した。

◎（非常に良好）：光沢度が30以上40以下

○（良好）：光沢度が20以上30未満

△（使用可能）：光沢度が10以上20未満

×（劣る）：光沢度が10未満

#### 12) 145℃定着性

##### ・145℃定着性

定着ローラの温度を145℃に設定して定着させた画像を、J

I S 5 1 2 の砂消しゴムにて 9 回擦り、試験前後の画像濃度をマクベス社製画像濃度計にて測定し、定着率を

(試験後の画像濃度 / 試験前の画像濃度) × 1 0 0 (%) として算出し、以下の基準により評価した。

◎ (非常に良好) : 8 0 % 以上の定着率

○ (良好) : 7 5 % 以上 8 0 % 未満の定着率

△ (使用可能) : 7 0 % 以上 7 5 % 未満の定着率

× (劣る) : 7 0 % 未満の定着率または 1 4 5 °C で C O

S が発生し、測定不可

#### 製造例 1 線状ポリエステル樹脂 (A) の製造例

表 1 に示す仕込み組成のモノマー成分と、全酸成分に対して 2 0 0 0 p p m の三酸化アンチモンを蒸留塔備え付けの反応容器に投入した。次いで、反応容器中の攪拌翼の回転数を 1 2 0 r p m に保ち、昇温を開始し、反応系内の温度が 2 6 5 °C になるように加熱し、この温度を保持した。反応系から水が留出し、エステル化反応が開始してから約 7 時間後、水の留出がなくなり、反応を終了した。次いで、反応系内の温度を下げて 2 8 5 °C に保ち、反応容器内を約 4 0 分かけて減圧し、真空度を 1 . 0 m m H g とし、反応系からジオール成分を留出させながら縮合反応を行った。反応とともに反応系の粘度が上昇し、粘度上昇とともに真空度を上昇させ、攪拌翼のトルクが所望の軟化温度を示す値となるまで縮合反応を実施した。そして、所定のトルクを示した時点で反応系を常圧に戻し、加熱を停止し、窒素により加圧して約 4 0 分間かけて反応物を取り出し、樹脂 H A ~ H L を得た。

このようにして得られた樹脂 H A ~ H L を液体ガスクロマトグラフィーにより組成分析した結果、表 1 に示す樹脂組成となっていた。また、樹脂の特性値を同じく表 1 に示す。

表 1 ポリエステル樹脂 (A)

樹脂記号	樹脂HA	樹脂HB	樹脂HC	樹脂HD	樹脂HE	樹脂HF	樹脂HG	樹脂HH	樹脂HI	樹脂HJ	樹脂HK	樹脂HL
モ	90	60	60	75	60	60	60	60	65	67	60	70
ノ	10	40	40	20	40	40	40	40	20	20	20	20
マ	-	-	-	5	-	-	-	-	15	13	20	5
ー	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
仕	炭素数 3~10 の脂肪族ジオール成分	20	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-
込	炭素数 3~10 の脂肪族ジオール成分	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-
組	炭素数 3~10 の脂肪族ジオール成分	60	35	30	15	15	10	-	15	15	-	15
成	上記以外の成分	80	75	110	125	125	130	105	125	125	60	125
樹	ジオールA	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
脂	炭素数 3~10 の脂肪族ジオール成分	89.8	60.3	60.2	75.0	59.6	60.0	59.6	60.0	67.2	60.0	70.2
組	炭素数 3~10 の脂肪族ジオール成分	10.2	39.7	39.8	19.9	40.4	40.0	40.4	19.9	20.1	19.9	20.0
成	炭素数 3~10 の脂肪族ジオール成分	-	-	-	5.1	-	-	-	15.1	12.7	20.1	4.8
樹	炭素数 3~10 の脂肪族ジオール成分	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0
脂	炭素数 3~10 の脂肪族ジオール成分	-	19.8	-	-	-	-	-	-	-	79.5	-
組	炭素数 3~10 の脂肪族ジオール成分	-	-	-	-	-	-	29.8	-	-	-	-
成	炭素数 3~10 の脂肪族ジオール成分	59.9	35.1	30.5	15.2	15.3	10.1	-	15.1	15.0	-	15.1
樹	炭素数 3~10 の脂肪族ジオール成分	39.9	46.1	70.5	85.8	85.8	91.2	66.0	85.9	86.0	21.5	85.9
脂	炭素数 3~10 の脂肪族ジオール成分	-	-	-	-	-	-	5.2	-	-	-	-
組	炭素数 3~10 の脂肪族ジオール成分	160	180	190	175	210	219	150	161	163	128	178
成	炭素数 3~10 の脂肪族ジオール成分	65.1	67.1	62.1	58.1	73.0	75.0	65.1	50.2	52.5	46.0	54.0
樹	炭素数 3~10 の脂肪族ジオール成分	3.5	5.0	2.5	5.1	1.0	0.1	3.0	4.2	5.3	8.3	11.5
脂	炭素数 3~10 の脂肪族ジオール成分	29,000	54,000	72,000	39,000	89,000	98,000	26,000	40,000	40,000	20,000	210,000
組	炭素数 3~10 の脂肪族ジオール成分	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
成	炭素数 3~10 の脂肪族ジオール成分	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

・ ジオールA : ポリオキシプロピレン (2.3) -2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン

## 製造例 2 線状ポリエステル樹脂 (B) の製造例

表 2 に示す仕込み組成のモノマー成分、添加剤と、全酸成分に対して 1000 ppm のジブチル錫オキサイドを蒸留塔備え付けの反応容器に投入した。次いで、反応容器中の攪拌翼の回転数を 120 rpm に保ち、昇温を開始し、反応系内の温度が 260℃ になるように加熱し、この温度を保持した。反応系から水が留出し、エステル化反応が開始してから約 8 時間後、水の留出がなくなり、反応を終了した。次いで、反応系内の温度を下げて 235℃ に保ち、反応容器内を約 40 分かけて減圧し、真空度を 1.0 mmHg とし、反応系からジオール成分を留出させながら縮合反応を行った。反応とともに反応系の粘度が上昇し、サンプリングを繰り返しながら所望の軟化温度を示す値となるまで縮合反応を実施した。そして、所定の軟化温度を示した時点で反応系を常圧に戻し、加熱を停止し、窒素により加圧して約 40 分かけて反応物を取り出し、樹脂 LA～LN を得た。

このようにして得られた樹脂 LA～LN を液体ガスクロマトグラフィーにより組成分析した結果、表 2 に示す樹脂組成となっていた。また、樹脂の特性値を同じく表 2 に示す。

表2 ポリエステル樹脂 (B)

モノマー仕込組成	樹脂記号	樹脂組成														樹脂組成	樹脂組成	樹脂組成	樹脂組成	樹脂組成
		酸成分 (wt%)	カルナバックス	カルナバックス	カルナバックス	カルナバックス	カルナバックス	カルナバックス	カルナバックス	カルナバックス	カルナバックス	カルナバックス	カルナバックス	カルナバックス	カルナバックス					
モノマー仕込組成	樹脂記号	テレフタル酸	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	100
		イソフタル酸	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	-
		ネオペンチルグリ コール	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
		プロピレングリコ ール	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
		シクロヘキサジ メタノール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		エチレングリコ ール	5	10	15	13	11	35	45	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
		ジオールA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		カルナバックス	-	-	-	0.8	3.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		テレフタル酸	84.9	85.0	84.8	84.9	84.5	80.1	60.1	60.2	50.8	50.1	50.1	50.1	50.1	60	100	84.5	100	-
		イソフタル酸	15.1	15.0	15.2	15.1	15.5	19.8	39.9	39.8	49.2	49.9	49.9	49.9	49.9	40	-	15.5	-	-
樹脂組成	樹脂記号	ネオペンチルグリ コール	89.3	94.5	88.2	88.1	89.1	69.8	25.1	-	50.2	24.9	-	-	-	-	55.2	89.1	89.9	-
		プロピレングリコ ール	10.7	-	-	-	-	-	-	25.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.1
		シクロヘキサジ メタノール	-	-	-	-	-	-	34.9	30.0	54.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		エチレングリコ ール	2.2	7.5	13.7	12.8	11.1	31.2	41.0	46.2	-	83.1	110	7.1	14.5	2.0	-	-	-	-
		ジオールA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		カルナバックス	-	-	-	1.1	4.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		軟化温度(°C)	110	108	105	104	102	100	80	105	113	111	105	71	65	110	105	65	110	-
		Tg (°C)	69.5	67.0	58.0	54.5	48.0	52.0	45.0	57.0	63.1	54.0	52.0	40.5	35	72	52.0	35	72	-
		酸価(mgKOH/g)	16.0	17.0	18.0	20.1	23.0	22.0	25.0	17.5	5.0	18.0	4.0	29.5	35.0	3.0	4.0	35.0	3.0	-
		重量平均分子量Mw	9,800	9,500	8,500	7,100	6,500	5,400	3,000	8,200	12,000	8,900	5,400	2,100	1,500	9,800	5,400	1,500	9,800	-
樹脂特性	樹脂記号	融点 (°C)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
		融点 (°C)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

ジオールA：ポリオキシプロピレン (2, 3) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン

添加剤： (仕込み組成) 仕込みモノマーの質量100部に対する質量部、 (樹脂組成) 得られた樹脂の質量100部に対する質量部

### 実施例 1

上記で得られた樹脂を用いて、それぞれトナー化を行った。トナーの配合には、表 3 に示す量の線状ポリエステル樹脂 (A)、線状ポリエステル樹脂 (B) とともに、キナクリドン顔料 (クラリアント社製 E 0 2) 5 質量部、カルナバワックス (東洋ペトロライド社製) 5 質量部、負帯電性の荷電制御剤 (オリエント化学社製 E-84) 2 質量部を使用し、ヘンシェルミキサーで 30 分間混合した。次いで、得られた混合物を 2 軸混練機で 2 回溶融混練した。溶融混練は内温を 180℃ に設定して行った。混練後、冷却してトナー塊を得、ジェットミル微粉碎機で微粉碎し、分級機でトナーの粒径を整え、粒径を 5 μm とした。得られた微粉末に対して、0.25% のシリカ (日本アエロジル社製 R-972) を加え、ヘンシェルミキサーで混合して付着させ、最終的にトナー 1 ~ 18 を得た。

得られたトナー 1 ~ 18 について前述の評価方法 (ただし、非オフセット性の評価方法および定着性の評価方法は、ともに評価法 1 による評価方法) を用いてトナー評価を行った。これらのトナーの評価結果を表 3 に示した。

表 3 実施例 1

樹脂の混合比 (質量部)	トナー 記号	(線状ポリエステル樹脂Bの 炭素数3~10の脂肪族ジオー ル成分) / (線状ポリエステル 樹脂Aの炭素数3~10の脂肪 族ジオール成分)	重量平均分子量 M <sub>w</sub>	軟化温度差 (°C)	軟化温度 (°C)	120°Cの溶解 粘度 (PaS)	T <sub>g</sub> (°C)	定着性 (評価法1)	非オプセト性 (評価法1)	耐ブロッキング性	光沢
樹脂 HF: 樹脂 LA=3:97	1	9.90	12450	109	113	724	69.7	◎	○	◎	◎
樹脂 HE: 樹脂 LB=5:95	2	6.18	13480	102	113	715	68.6	◎	○	◎	◎
樹脂 HC: 樹脂 LC=20:80	3	2.89	21200	85	122	1352	58.8	○	○	○	◎
樹脂 HD: 樹脂 LC=30:70	4	5.80	17650	70	126	1800	58.0	○	○	○	◎
樹脂 HD: 樹脂 LC=20:80	5	5.80	14600	70	119	1090	58.0	○	○	○	◎
樹脂 HA: 樹脂 LG=45:55	6	1.00	14700	80	116	880	54.0	○	○	○	◎
樹脂 HG: 樹脂 LL=50:50	7	1.85	14050	80	110	572	54.6	◎	○	○	◎
樹脂 HE: 樹脂 LG=45:55	8	3.92	41700	130	139	4405	57.6	△	◎	○	△
樹脂 HA: 樹脂 LB=45:55	9	1.58	18280	52	131	2650	66.1	△	○	◎	○
樹脂 HG: 樹脂 LA=50:50	10	3.36	17900	40	130	2397	67.3	○	○	◎	○
樹脂 HE: 樹脂 LG=5:95	11	3.92	8300	130	91	147	46.4	◎	△	○	◎
樹脂 HG: 樹脂 LA=3:97	12	3.36	10290	40	111	624	69.4	◎	○	◎	◎
樹脂 HA: 樹脂 LB=5:95	13	1.58	10480	52	111	598	66.9	◎	○	◎	◎
樹脂 HJ: 樹脂 LG=20:80	14	4.00	10400	83	97	219	46.5	◎	○	○	◎
樹脂 HI: 樹脂 LG=20:80	15	3.97	10400	81	96	213	46.0	◎	○	△	◎
樹脂 HB: 樹脂 LH=30:70	16	1.00	21940	75	128	2004	60.0	○	○	◎	○
樹脂種 HA: 樹脂 LH=30:70	17	0.92	14440	55	122	1304	59.4	△	○	○	◎
樹脂 HD: 樹脂 LF=20:80	18	4.59	12120	75	115	819	53.2	○	○	○	◎



## 実施例 2

トナーの配合において表 4 に示す量のポリエステル樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にしてトナー 19 ～ 20 を得た。

得られたトナー 19 ～ 20 について前述の評価方法（ただし、非オフセット性の評価方法および定着性の評価方法は、ともに評価法 1 による評価方法）を用いてトナー評価を行った。これらのトナーの評価結果を表 4 に示した。

表 4 実施例 2

樹脂の混合比 (質量部)	トナー記号	(線状ポリエステル樹脂Bの炭素数3~10の 脂肪族ジオール成分) / (線状ポリエステル樹脂Aの炭素数3~10の 脂肪族ジオール成分)	重量平均分子 量 $M_w$	軟化温度 差 (°C)	軟化温度 (°C)	軟化温度 (°C)	120°Cの溶解粘 度 (Pa·s)	T <sub>g</sub> (°C)	定着性 (評価法1)	非オフセット性 (評価法1)	耐ブロッキング性	光沢
樹脂 HD: 樹脂 LD=20:80	19	5.80	13480	71	118	1030	55.2	◎	◎	◎	◎	◎
樹脂 HD: 樹脂 LE=20:80	20	5.86	13000	73	117	918	50.0	◎	◎	◎	◎	◎

### 実施例 3

トナーの配合において表 5 で示す量のポリエステル樹脂を用い、カルナバワックスの使用量を 15 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にしてトナー 21 ～ 23 を得た。

得られたトナー 21 ～ 23 について前述の評価方法（ただし、非オフセット性の評価方法および定着性の評価方法は、ともに評価法 1 による評価方法）を用いてトナー評価を行った。これらのトナーの評価結果を表 5 に示した。

表 5 実施例 3

樹脂の混合比 (質量部)	トナー記号	(線状ポリエステル樹脂Bの炭素数3~10の 脂肪族ジオール成分) / (線状ポリエステル樹脂Aの炭素数3~10の 脂肪族ジオール成分)	重量平均分子 量 $M_w$	軟化温度 差 (°C)	軟化温度 (°C)	120°Cの溶解粘 度 (PaS)	T <sub>g</sub> (°C)	定着性 (評価法1)	非オフセット性 (評価法1)	耐ブロッキング性	光沢
樹脂HF:樹脂IJ=50:50	21	5.50	50000	150	124	1560	57.5	○	◎	○	◎
樹脂HE:樹脂LB=45:55	22	6.20	45280	102	130	2467	69.7	○	◎	◎	○
樹脂HF:樹脂LA=50:50	23	9.90	53900	109	139	4632	69	△	◎	◎	△

### 比較例 1

トナーの配合において表 6 で示す量の線状ポリエステル樹脂（A）、線状ポリエステル樹脂（B）を用いた以外は実施例 1 と同様にしてトナー C 1 ～ C 4 を得た。

得られたトナー C 1 ～ C 4 について前述の評価方法（ただし、非オフセット性の評価方法および定着性の評価方法は、ともに評価法 1 による評価方法）を用いてトナー評価を行った。これらのトナーの評価結果を表 6 に示した。

表6 比較例1

樹脂の混合比 (質量部)	トナー記号	(線状ポリエステル樹脂 Bの炭素数3~10の脂肪 族ジオール成分) / (線 状ポリエステル樹脂Aの 炭素数3~10の脂肪族ジ オール成分)	重量平均分子量 $M_w$	軟化温度 差 (°C)	軟化温度 (°C)	120°Cの溶解粘 度 (PaS)	T <sub>g</sub> (°C)	定着性 (評価法1)	非オフセット性 (評価法1)	耐ブロッキング性	光沢
樹脂 HK:樹脂 LJ=30:70	C1	0.31	12000	17	117	885	51.6	×	×	○	○
樹脂 HF:樹脂 LI=3:97	C2	10.40	11940	106	116	891	63.5	○	×	◎	◎
樹脂 HH:樹脂 LL=30:70	C3	-	37470	164	120	1188	51.8	×	○	○	○
樹脂 HG:樹脂 LK=30:70	C4	0	11580	45	119	1052	56.2	×	○	○	◎

## 比較例 2

トナーの配合において表 7 で示す量の線状ポリエステル樹脂（A）、線状ポリエステル樹脂（B）を用いた以外は実施例 3 と同様にしてトナー C 5 ～ C 6 を得た。

得られたトナー C 5 ～ C 6 について前述の評価方法（ただし、非オフセット性の評価方法および定着性の評価方法は、ともに評価法 1 による評価方法）を用いてトナー評価を行った。これらのトナーの評価結果を表 7 に示した。

表7 比較例2

樹脂の混合比 (質量部)	トナー記号	(線状ポリエステル樹脂 Bの炭素数3~10の脂肪 族ジオール成分) / (線 状ポリエステル樹脂Aの 炭素数3~10の脂肪族ジ オール成分)	重量平均分子量 M <sub>w</sub>	軟化温度 差 (°C)	軟化温度 (°C)	120°Cの溶解性 度 (PaS)	T <sub>g</sub> (°C)	定着性 (評価法1)	非オフセット性 (評価法1)	耐ブロッキング性	光沢
樹脂 LL=100	C5	-	2100	-	88	33	45.0	◎	×	△	◎
樹脂 HB=100	C6	-	5400	-	152	85990	67.1	×	◎	◎	×



### 製造例 3 ビニル系樹脂 (C) の製造例

攪拌機、温度計、還流凝縮機を備えた重合反応器に、脱イオン水 200 質量部とポリビニルアルコール 0.2 質量部を入れて攪拌し、ポリビニルアルコールを溶解させた後、表 8 に示されるモノマー成分と開始剤の混合物を投入した。攪拌回転数を 200 rpm に保ち、約 10 分間で重合反応器内の温度を 80℃ に昇温させ、80℃ を維持できるように重合反応器の外壁温度をコントロールし、外壁温度が重合反応器内の温度よりも高くなった時点から約 2 時間反応を継続し、次いで重合反応器内の温度が 90℃ になるまで昇温し約 1 時間保持した。その後、重合反応器内の温度を 40℃ 以下になるまで冷却し、樹脂を重合反応器から取り出し、脱イオン水で充分洗浄し、ビニル系樹脂 M1～M5 を得た。得られた樹脂 M1～M5 の特性値を表 8 に示す。

表8

	樹脂記号	M1	M2	M3	M4	M5
モノマー成分 (質量部)	メタクリル酸メチル	—	40	58	—	—
	メタクリル酸n-ブチル	—	—	40	—	—
	メタクリル酸	1	—	2	—	—
	アクリル酸2エチルヘキシル	19	—	—	20	20
	スチレン	80	60	—	80	80
開始剤 (質量部)	ジビニルベンゼン	—	—	—	0.45	—
	アゾビスブチルニトリル	0.3	0.2	0.2	—	—
	過酸化ベンゾイル	—	—	—	3.0	8.0
樹脂特性	軟化温度 (°C)	120	163	170	185	110
	T <sub>g</sub> (°C)	59.0	90.3	68.0	65.3	54.0
	酸価 (mgKOH/g)	7.5	0.1	14.0	1.0	3.0
	ゲル分率 (%)	0	0	0	40.3	0
	重量平均分子量 Mw	40,000	65,000	200,000	900,000	10,000

#### 実施例 4

上記で得られた樹脂を用いて、それぞれトナー化を行った。トナーの配合には、表 9 に示す量の線状ポリエステル樹脂 (A)、線状ポリエステル樹脂 (B)、ビニル系樹脂 (C) とともに、キナクリドン顔料 (クラリアント社製 E 0 2) 5 質量部、カルナバワックス (東洋ペトロライド社製) 5 質量部、負帯電性の荷電制御剤 (オリエント化学社製 E- 8 4) 2 質量部を使用し、ヘンシェルミキサーで 3 0 分間混合した。次いで、得られた混合物を 2 軸混練機で 2 回溶融混練した。溶融混練は内温を 1 8 0 °C に設定して行った。混練後、冷却してトナー塊を得、ジェットミル微粉碎機で微粉碎し、分級機でトナーの粒径を整え、粒径を 5  $\mu$  m とした。得られた微粉末に対して、0 . 2 5 % のシリカ (日本アエロジル社製 R - 9 7 2) を加え、ヘンシェルミキサーで混合して付着させ、最終的にトナー 2 4 ~ 3 5 を得た。

得られたトナー 2 4 ~ 3 5 について前述の評価方法 (ただし、非オフセット性の評価方法および定着性の評価方法は、ともに評価法 3 による評価方法) を用いてトナー評価を行った。これらのトナーの評価結果を表 9 に示した。

表9 実施例4

ト	樹脂(A) (質量部)	樹脂(B) (質量部)	樹脂(C) (質量部)	組成比	(A)-(B) 軟化 温度差 (°C)	トナー 軟化温度 (°C)	トナー 溶融粘度 (120°C, PaS)	トナー Tg (°C)	定着性 (評価法3)	非オフセット性 (評価法3)	耐ブロッ キング性	光沢
24	樹脂HC : 19	樹脂LC : 76	樹脂M3 : 5	2.89	85	125	1452	59.3	◎	△	○	◎
25	樹脂HC : 16	樹脂LC : 64	樹脂M2 : 20	2.89	85	130	1510	64.5	○	◎	◎	○
26	樹脂HC : 21	樹脂LC : 56	樹脂M2 : 30	2.89	85	134	1699	68.0	○	◎	◎	○
27	樹脂HC : 12	樹脂LC : 48	樹脂M1 : 40	2.89	85	121	1400	58.0	◎	◎	○	△
28	樹脂HD : 21	樹脂LC : 49	樹脂M3 : 30	5.80	70	139	4500	61.0	△	◎	◎	△
29	樹脂HD : 16	樹脂LC : 64	樹脂M2 : 20	5.80	70	127	2100	64.5	○	◎	◎	◎
30	樹脂HB : 24	樹脂LH : 56	樹脂M2 : 20	1.00	75	135	1800	64.0	○	◎	◎	○
31	樹脂HA : 24	樹脂LH : 56	樹脂M2 : 20	0.92	55	130	1450	63.5	○	◎	◎	○
32	樹脂HD : 19	樹脂LD : 76	樹脂M2 : 5	5.80	71	118	1030	52.2	◎	◎	○	◎
33	樹脂HE : 4.5	樹脂LC : 85.5	樹脂M1 : 10	5.88	105	113	710	63.0	◎	△	◎	○
34	樹脂HJ : 18	樹脂LD : 72	樹脂M1 : 10	5.87	59	97	220	47.0	◎	△	△	◎
35	樹脂HA : 45	樹脂LH : 50	樹脂M1 : 5	0.92	55	116	880	54.5	○	○	○	○

・組成比：全酸成分の合計量を100モル部とした場合の、

(線状ポリエステル樹脂 (B) 中における炭素数3～10の脂肪酸ジオール成分のモル部) /

(ポリエステル樹脂 (A) 中における炭素数3～10の脂肪酸ジオール成分のモル部) の値

### 比較例 3

トナーの配合において表 10 で示す量の線状ポリエステル樹脂（A）、線状ポリエステル樹脂（B）、ビニル系樹脂（C）を用いた以外は実施例 5 と同様にしてトナー C10 を得た。

得られたトナー C10 について実施例 4 と同じ評価方法（ただし、非オフセット性の評価方法および定着性の評価方法は、ともに評価法 3 による評価方法）を用いてトナー評価を行った。このトナーの評価結果を表 10 に示した。

表10 比較例3

トナー	樹脂(A) (質量部)	樹脂(B) (質量部)	樹脂(C) (質量部)	組成比	(A)-(B) 軟化 温度差 (°C)	トナー 軟化温度 (°C)	トナー 溶解粘度 (120°C、PaS)	トナー T <sub>g</sub> (°C)	定着性 (評価法3)	非オフセット性 (評価法3)	耐ブロッ キング性	光沢
C10	樹脂B: 55	樹脂LH: 35	樹脂M1: 10	—	130	170	95000	72.0	×	◎	◎	×

・組成比：全酸成分の合計量を100モル部とした場合の、  
(線状ポリエステル樹脂 (B) における炭素数3～10の脂肪族ジオール成分のモル部) /  
(ポリエステル樹脂 (A) における炭素数3～10の脂肪族ジオール成分のモル部) の値

#### 製造例 4 線状ポリエステル樹脂 (B) の製造例

表 1 1 に示す仕込み組成のモノマー成分等と、全酸成分に対して 5 0 0 p p m の三酸化アンチモンを蒸留塔備え付けの反応容器に投入した。次いで、反応容器中の攪拌翼の回転数を 1 2 0 r p m に保ち、昇温を開始し、反応系内の温度が 2 6 0 °C になるように加熱し、この温度を保持した。反応系から水が留出し、エステル化反応が開始してから約 8 時間後、水の留出がなくなり、反応を終了した。次いで、反応系内の温度を下げて 2 3 0 °C に保ち、反応容器内を約 4 0 分かけて減圧し、真空度を 1 . 0 m m H g とし、反応系からジオール成分を留出させながら縮合反応を行った。反応とともに反応系の粘度が上昇し、反応系内の樹脂の軟化温度を追跡して所望の軟化温度を示す値となるまで縮合反応を実施した。そして、所定の軟化温度を示した時点で反応系を常圧に戻し、加熱を停止し、窒素により加圧して約 2 時間かけて反応物を取り出し、さらに 2 時間かけて徐々に冷却し、樹脂 L O ~ L V を得た。得られた樹脂の液体ガスクロマトグラフィーによる組成分析の結果および樹脂物性値を同じく表 1 1 に示す。

表11

	樹脂組成 (モル部)	樹脂1 L0	樹脂1 LP	樹脂1 LQ	樹脂 LR	樹脂 LS	樹脂1 LT	樹脂 LU	樹脂 LV
仕込み 組成 (モル部)	テレフタル酸	85	85	85	85	50	50	85	85
	イソフタル酸	15	15	15	15	50	50	15	15
	ネオペンチルグリコール	90	90	80	70	30		80	80
	エチレングリコール	15	30	40	40	90	70	40	40
	プロピレングリコール						50		
	カルナバワックス (質量%)	0.86							
樹脂 組成 (モル部)	テレフタル酸	85	85	85	85	50	50	85	85
	イソフタル酸	15	15	15	15	50	50	15	15
	ネオペンチルグリコール	89	87	77	68	28		77	77
	エチレングリコール	12	15	25	33	74	53	24	25
	プロピレングリコール						49		
	カルナバワックス (質量%)	1							
物性	Mw	6600	6400	5700	7000	7200	6400	15000	3500
	Tg	53.8	50.7	46.3	56.9	49.5	53.1	60.7	35
	軟化温度	104	100	97	109	107	103	124	85
	酸価 (mgKOH/g)	20	1.1	2.3	6.8	1.1	1.2	0.7	5.5

カルナバワックス：(仕込み組成) モノマー成分を合わせた仕込み成分中の含有比率

(樹脂組成) 得られた樹脂中の含有比率



### 実施例 5

上記で得られたポリエステル樹脂 L O ~ L R を用いて、トナー化を行った。トナーの配合には、ポリエステル樹脂を 93 質量部、キナクリドン顔料（クラリアント社製 E 0 2）を 3 質量部、カルナバワックス（東洋ペトロライド社製）3 質量部、負帯電性の荷電制御剤（オリエント化学社製 E - 8 4）1 質量部を使用し、ヘンシェルミキサーで 30 分間混合した。次いで、得られた混合物を 2 軸混練機で 2 回溶融混練した。溶融混練は内温を樹脂の軟化温度に設定して行った。混練後、冷却してトナー魂を得、ジェットミル微粉碎機で微粉碎し、分級機でトナーの粒径を整え、粒径を 5  $\mu$ m とした。得られた微粉末に対して、0.25% のシリカ（日本アエロジル社製 R - 9 7 2）を加え、ヘンシェルミキサーで混合して付着させ、トナー 36 ~ 39 を得た。得られたトナーについて前述の評価方法（ただし、非オフセット性の評価方法および定着性の評価方法は、ともに評価法 2 による評価方法）を用いてトナー評価を行った。これらの評価結果を表 12 に示す。

### 比較例 4

ポリエステル樹脂を樹脂 L S ~ L V に変更した以外は実施例 5 と同様にしてトナー C 1 1 ~ C 1 4 を製造した。評価結果を表 12 に示す。

表12 実施例5、比較例4

トナー	使用バインダー樹脂	定着性 (評価法2)	耐HOS性 (評価法2)	145℃定着性	耐ブロッキング性
36	樹脂 L0	◎	△	◎	○
37	樹脂 LP	◎	△	○	○
38	樹脂 LQ	◎	△	◎	△
39	樹脂 LR	○	△	△	◎
C11	樹脂 LS	○	△	×	△
C12	樹脂 LT	○	△	×	○
C13	樹脂 LU	△	○	×	◎
C14	樹脂 LV	◎	×	◎	△

### 製造例 5 線状ポリエステル樹脂 (X) の製造例

表 1 3 に示される仕込み組成のモノマー成分と、全酸成分に対して 1 5 0 0 p p m の三酸化アンチモンを蒸留塔を備え付けた反応容器に投入した。次いで昇温を開始し、反応系内の温度が 2 6 5 °C になるように加熱し、この温度を保持し、反応系からの水の留出がなくなるまで反応を継続した。次いで、反応系内の温度を 2 8 5 °C とし、反応容器内を減圧し、反応系からジオール成分を留出させながら縮合反応を行った。反応とともに反応系の粘度が上昇し、攪拌翼のトルクが所望の軟化温度を示す値となるまで縮合反応を実施した。そして、所定のトルクを示した時点で反応物を取り出し、冷却して、樹脂 1a ~ 1f を得た。各ポリエステル樹脂の特性値を表 1 3 に示す。

表13 線状ポリエステル樹脂 (X)

		樹脂 1a	樹脂 1b	樹脂 1c	樹脂 1d	樹脂 1e	樹脂 1f
仕込み 組成 (mol 部)	テレフタル酸	77	77	77	77	75	72
	イソフタル酸	20	20	20	20	20	20
	アジピン酸	3	3	3	3	5	8
	エチレングリコール	105	105	105	105	105	105
	シクロヘキサジメタノール	15	15	15	15	15	15
物性	質量平均分子量(Mw)	23000	40000	53000	66000	56000	66000
	ガラス転移温度(°C)	57	60	62	65	59	55
	軟化温度(°C)	148	161	175	183	173	175
	酸価(mgKOH/g)	2	2	2	2	2	3

## 製造例 6 線状ポリエステル樹脂 (Y) の製造例

表 1 4 に示される仕込み組成のモノマー成分、離型剤成分 (カルナバワックス)、全酸成分に対して 1 0 0 0 p p m のジブチル錫オキサイドを蒸留塔備え付けの反応容器に投入した。次いで昇温を開始し、反応系内の温度が 2 6 5 °C になるように加熱し、この温度を保持し、反応系からの水の留出がなくなるまで反応を継続した。次いで、反応系内の温度を 2 3 5 °C に保ち、反応容器内を減圧し、反応系からジオール成分を留出させながら縮合反応を行った。反応とともに系の粘度が上昇し、サンプリングを繰り返しながら所望の軟化温度を示す値となるまで縮合反応を実施した。所定の軟化温度を示した時点で反応物を取り出し、冷却して、樹脂 2a ~ 2g を得た。樹脂の特性値を表 1 4 に示す。

表14 線状ポリエステル樹脂 (Y)

	樹脂 2a	樹脂 2b	樹脂 2c	樹脂 2d	樹脂 2e	樹脂 2f	樹脂 2g
仕込み 組成 (mol部)	テレフタル酸	50	80	85	84	100	100
	イソフタル酸	50	20	15	8	—	—
	アジピン酸	—	—	—	8	—	—
	エチレンジグリコール	67	22	15	20	18	25
	シクロヘキサジメタノール	40	20	—	—	—	—
	ネオペンチルグリコール	—	65	90	88	—	—
	ジオールA	—	—	—	—	50	50
	ジオールB	—	—	—	—	40	40
	カルナバワックス(wt%)	1	4	1	—	2	1
	質量平均分子量(Mw)	6100	7400	6000	13800	5400	4800
物性	ガラス転移温度(°C)	49	49	50	55	51	51
	軟化温度(°C)	108	103	100	117	97	92
	酸価(mgKOH/g)	12	11	15	32	16	16

ジオールA : ポリオキシプロピレンー (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン

ジオールB : ポリオキシエチレンー (2, 0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン

## 実施例 6

結着樹脂として表 1 5 に示す組合せおよび配合量のポリエステル樹脂の合計 9 3 質量部と、キナクリドン顔料（クラリアント社製 E 0 2）3 質量部、カルナバワックス（東洋ペトロライド社製）3 質量部、負帯電性の荷電制御剤（日本カーリット社製 LR-1 4 7）1 質量部を予備混合し、得られた混合物を 2 軸混練機を用いて 1 6 0 °C で熔融混練し、粗粉碎後、ジェットミル微粉碎機で微粉碎し、分級機でトナーの粒径を整え、平均粒径を 5  $\mu$ m とした。得られた微粉末に対して、0. 2 質量% のシリカ（日本アエロジル社製 R-9 7 2）を加え、ヘンシェルミキサーで混合し付着させ、最終的にトナー 4 0 ~ 4 7 を得た。このトナーを非磁性 1 成分乾式複写機に実装し、初期画像を得、その性能を評価（ただし、非オフセット性の評価方法および定着性の評価方法は、ともに評価法 4 による評価）した。得られたトナー 4 0 ~ 4 7 の評価結果を表 1 6 に示した。

以上の結果から理解されるように、本発明のトナー 4 0 ~ 4 7 は、線速 7 0 mm / s という低中速度においても、いずれも 1 3 0 °C 以下の良好な低温定着性を発現すると同時に、高いホットオフセット温度および最高定着温度を発現するため、4 0 °C 以上の広い定着温度幅を示した。

## 比較例 5

結着樹脂として表 1 5 に示す組合せおよび配合量のポリエステル樹脂の合計 9 3 質量部を用いること以外は、実施例 6 と同様の方法で、トナー C 1 5 ~ C 1 7 を得た。その性能を評価（ただし、非オフセット性の評価方法および定着性の評価方法は、ともに評価法 4 による評価）した結果を表 1 6 に示した。

トナー C 1 5 はポリエステル樹脂（X）の軟化温度が 1 5 0 °C 未満、質量平均分子量が 2 5, 0 0 0 未満であるため、ホットオフセ

ット温度および最高定着温度が低くなり、その結果、定着温度幅は35℃と狭いものとなった。

トナーC16は、ポリエステル樹脂(X)の配合量が5質量部未満であるため、ホットオフセット温度および最高定着温度が低くなり、その結果、定着温度幅は10℃と狭いものとなった。

トナーC17は、ポリエステル樹脂(X)として質量平均分子量が10,000を越えるものを使用したため、最低定着温度が150℃と高くなり、低温定着性に劣るものであった。



表15 トナー用結着樹脂

	ポリエステル樹脂 (X)			ポリエステル樹脂 (Y)			ポリエステル (Y)		
	No.	軟化点 (°C)	配合量 (質量部)	No.	軟化点 (°C)	配合量 (質量部)	No.	軟化点 (°C)	配合量 (質量部)
トナー40	1c	175	20	2e	97	40	2a	108	40
トナー41	1e	173	20	2e	97	40	2a	108	40
トナー42	1c	175	20	2c	100	40	2a	108	40
トナー43	1f	175	20	2g	92	40	2b	103	40
トナー44	1f	175	20	2e	97	40	2a	108	40
トナー45	1b	161	30	2e	97	70	—	—	—
トナー46	1c	175	30	2f	92	70	—	—	—
トナー47	1d	183	30	2f	92	70	—	—	—
トナーC15	1a	148	30	2e	97	70	—	—	—
トナーC16	1c	175	3	2e	97	97	—	—	—
トナーC17	1c	175	20	2d	115	80	—	—	—

表16 トナー評価結果

	最低定着温度(°C) (評価法4)	初トナリ温度 (°C) (評価法4)	最高定着温度(°C) (評価法4)	定着温度幅 (°C)
トナー40	130	185	180	50
トナー41	130	175	175	45
トナー42	130	185	180	50
トナー43	125	170	165	40
トナー44	130	185	185	55
トナー45	130	175	175	45
トナー46	125	180	175	50
トナー47	130	185	170	40
トナーC15	130	165	165	35
トナーC16	130	140	140	10
トナーC17	150	>200	>200	>50

### 産業上の利用可能性

本発明は、電子写真法、静電記録法や静電印刷法等における静電荷像または磁気潜像の現像技術に有用である。

## 請 求 の 範 囲

1. 炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオール成分を含む線状ポリエステル樹脂 (A) と、炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオール成分を含む線状ポリエステル樹脂であって該線状ポリエステル樹脂 (A) とは異なる線状ポリエステル樹脂 (B) とを含有し、各樹脂の全酸成分を 100 モル部とした場合の (線状ポリエステル樹脂 (B) 中における炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオール成分のモル部) / (線状ポリエステル樹脂 (A) 中における炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオール成分のモル部) が 0.5 ～ 1.0 の範囲にあるトナー用樹脂組成物。

2. 炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオール成分を含む線状ポリエステル樹脂 (A) と、炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオール成分を含む線状ポリエステル樹脂であって該線状ポリエステル樹脂 (A) とは異なる線状ポリエステル樹脂 (B) と、ビニル系樹脂 (C) とを含有し、各樹脂の全酸成分を 100 モル部とした場合の (線状ポリエステル樹脂 (B) 中における炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオール成分のモル部) / (線状ポリエステル樹脂 (A) 中における炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオール成分のモル部) が 0.5 ～ 1.0 の範囲にあるトナー用樹脂組成物。

3. 線状ポリエステル樹脂 (A) を 3 ～ 50 質量% の量で含有する、請求項 1 記載のトナー用樹脂組成物。

4. 線状ポリエステル樹脂 (A) を 3 ～ 50 質量%、線状ポリエステル樹脂 (B) を 10 ～ 96 質量%、ビニル系樹脂 (C) を 1 ～ 40 質量% 含有する、請求項 2 記載のトナー用樹脂組成物。

5. 線状ポリエステル樹脂 (A) の軟化温度が、150 ～ 220 °C の範囲にある、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物。

6. 線状ポリエステル樹脂 (A) の軟化温度が、線状ポリエステル樹脂 (B) の軟化温度より 20℃以上高い、請求項 1～5 のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物。

7. 炭素数 3～10 の脂肪族ジオール成分が、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコールおよびシクロヘキサンジメタノールから選ばれる少なくとも 1 種のジオールを含有する成分である、請求項 1～6 のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物。

8. 線状ポリエステル樹脂 (A) は、全酸成分を 100 モル部とした場合に、炭素数 3～10 の脂肪族ジオール成分を 10～60 モル部含有し、ガラス転移温度が 50～75℃であり、質量平均分子量  $M_w$  が 25,000～100,000 であり、融点を持たない線状ポリエステル樹脂 (a) であり、線状ポリエステル樹脂 (B) は、全酸成分を 100 モル部とした場合に、炭素数 3～10 の脂肪族ジオール成分を 55～100 モル部含有し、ガラス転移温度が 40～70℃であり、質量平均分子量  $M_w$  が 2,000～10,000 であり、融点を持たない線状ポリエステル樹脂 (b) である、請求項 1～7 のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物。

9. トナー化後に測定したガラス転移温度が 45～70℃であり、軟化温度が 90～140℃であり、120℃における溶融粘度が 100～5000 Pa・s であり、質量平均分子量  $M_w$  が 8,000～60,000 である、請求項 1～8 のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物。

10. 請求項 1～9 のいずれかに記載したトナー用樹脂組成物を結着樹脂として含有するトナー。

11. 炭素数 3～10 の脂肪族ジオール成分を全カルボン酸成分 100 モル部に対して 10～60 モル部含有し、ガラス転移温度が 50～75℃の範囲にあり、質量平均分子量  $M_w$  が 25,000～

100, 000の範囲にあり、融点を持たない樹脂であり、軟化温度が150～220℃の範囲にあり、酸価が10mg KOH/g以下であるトナー用線状ポリエステル樹脂(a1)。

12. 炭素数3～10の脂肪族ジオール成分が、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコールおよびシクロヘキサジメタノールから選ばれる少なくとも1種である、請求項11に記載のトナー用線状ポリエステル樹脂(a1)。

13. ジカルボン酸成分とジオール成分とを250～280℃の範囲の温度および200～500kPaの範囲の圧力でエステル化反応させた後、250～300℃の範囲でありかつエステル化反応温度よりも5℃以上高い温度および1kPa以下の圧力で縮重合して得られる、請求項11または12に記載のトナー用線状ポリエステル樹脂(a1)。

14. 請求項11～13のいずれかに記載したトナー用線状ポリエステル樹脂(a1)をバインダー樹脂として含有するトナー。

15. ジカルボン酸成分とジオール成分とを250～280℃の範囲の温度および200～500kPaの範囲の圧力でエステル化反応させた後、250～300℃の範囲でありかつエステル化反応温度よりも5℃以上高い温度および1kPa以下の圧力で縮重合する、トナー用線状ポリエステル樹脂(a1)の製造方法。

16. ジカルボン酸成分とジオール成分とからなる線状ポリエステル樹脂であって、芳香族ジカルボン酸を全カルボン酸成分中50モル%以上、および炭素数4～8の脂肪族ジオールを全カルボン酸成分100モル部に対して60モル部以上含有し、ガラス転移温度が40～70℃の範囲にあり、質量平均分子量 $M_w$ が4,000～10,000の範囲にあり、融点を持たない樹脂であり、軟化温度が90～120℃の範囲にあるトナー用線状ポリエステル樹脂(b)

1)。

17. 炭素数4～8の脂肪族ジオールが、ネオペンチルグリコールである、請求項16に記載のトナー用線状ポリエステル樹脂(b1)。

18. 酸価が0.5～30mg KOH/gの範囲にある、請求項16または17に記載のトナー用線状ポリエステル樹脂(b1)。

19. 請求項16～18のいずれかに記載したトナー用線状ポリエステル樹脂(b1)をトナー中に5質量%以上の量で含有するトナー。

20. 結着樹脂および着色剤を含有するトナーであって、結着樹脂の主成分がポリエステル樹脂からなり、このポリエステル樹脂はポリエステル樹脂(X)とポリエステル樹脂(Y)とを含み、ポリエステル樹脂(X)とポリエステル樹脂(Y)の配合比率が5/95～95/5(質量比)であり、ポリエステル樹脂(X)は質量平均分子量 $M_w$ が25,000～100,000で軟化温度が150～220℃の線状ポリエステル樹脂であり、またポリエステル樹脂(Y)は質量平均分子量 $M_w$ が2,000～10,000の線状ポリエステル樹脂であり、最低定着温度が130℃以下で定着温度幅が40℃以上であることを特徴とするトナー。

21. ポリエステル樹脂(Y)が、軟化温度が100℃以下のポリエステル樹脂を含有する、請求項20に記載のトナー。

22. ポリエステル樹脂(Y)が少なくとも2種のポリエステル樹脂を含み、これらの2種のポリエステル樹脂の軟化温度の差が5℃以上である、請求項20または21に記載のトナー。

23. 請求項20～22のいずれかに記載のトナーにおいて用いられる結着樹脂。

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 7 月 8 日 (08.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/057419 A3

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G03G 9/087, C08L 67/00, C08G 63/16

特願2003-68375 2003 年 3 月 13 日 (13.03.2003) JP

特願2003-274842 2003 年 7 月 15 日 (15.07.2003) JP

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016179

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱  
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO.,LTD.)  
[JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番4 1号  
Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 17 日 (17.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(72) 発明者; および

(26) 国際公開の言語: 日本語

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 弘一  
(ITO,Hirokazu) [JP/JP]; 〒440-8601 愛知県豊橋市牛  
川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊  
橋事業所内 Aichi (JP). 杉浦 将 (SUGIURA,Masaru)  
[JP/JP]; 〒440-8601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番  
地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内 Aichi  
(JP). 原田 陽子 (HARADA,Yoko) [JP/JP]; 〒440-8601  
愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイ  
ヨン株式会社豊橋事業所内 Aichi (JP). 近藤 晃史  
(KONDOU,Akifumi) [JP/JP]; 〒440-8601 愛知県豊橋  
市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社

(30) 優先権データ:

特願 2002-370447

2002 年 12 月 20 日 (20.12.2002) JP

特願 2002-370103

2002 年 12 月 20 日 (20.12.2002) JP

特願2003-13794 2003 年 1 月 22 日 (22.01.2003) JP

特願2003-24500 2003 年 1 月 31 日 (31.01.2003) JP

特願2003-27186 2003 年 2 月 4 日 (04.02.2003) JP

[続葉有]

(54) Title: POLYESTER RESIN COMPOSITION FOR TONER AND TONER

(54) 発明の名称: トナー用ポリエステル樹脂組成物およびトナー

(57) Abstract: A resin composition for a toner which comprises (A) a linear polyester resin containing an aliphatic diol component having three to ten carbon atoms and (B) a linear polyester resin containing an aliphatic diol component having three to ten carbon atoms, which is different from said linear polyester resin (A); the resin composition for a toner which further comprises (C) a vinyl resin; and a toner comprising the resin composition for a toner as a binder resin. The toner is excellent in low temperature fixing characteristics, non-offset property, gloss characteristics and the like, and also is excellent with respect to the temperature width for the fixing thereof.

(57) 要約:

炭素数 3 ~ 1, 0 の脂肪族ジオール成分を含む線状ポリエステル樹脂 (A) と、炭素数 3 ~ 1 0 の脂肪族ジオール成分を含む線状ポリエステル樹脂であって該線状ポリエステル樹脂 (A) とは異なる線状ポリエステル樹脂 (B) とを含有し、またはさらにビニル系樹脂 (C) を含有するトナー用樹脂組成物、およびこのトナー用樹脂組成物を結着樹脂として含有するトナー。低温定着性、非オフセット性、光沢性等に優れ、定着温度幅に優れたトナーを得ることができる。





豊橋事業所内 Aichi (JP). 大和 真哉 (YAMATO, Shinya)  
[JP/JP]; 〒440-8601 愛知県 豊橋市 牛川通四丁目 1 番  
地の 2 三菱レイヨン株式会社 豊橋事業所内 Aichi  
(JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423  
東京都 港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビ  
ル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

(88) 国際調査報告書の公開日: 2004 年 10 月 7 日

補正されたクレーム・説明書の公開日: 2005 年 3 月 17 日

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 補正書の請求の範囲

[2004年7月21日 (21.07.04) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲 1 及び 2 は補正された；他の請求の範囲は変更なし。]

1. (補正後) 炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオール成分を含み軟化温度が 150 ～ 220℃ の範囲にある線状ポリエステル樹脂 (A) と、炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオール成分を含む線状ポリエステル樹脂であって該線状ポリエステル樹脂 (A) とは異なる線状ポリエステル樹脂 (B) とを含有し、各樹脂の全酸成分を 100 モル部とした場合の (線状ポリエステル樹脂 (B) 中における炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオール成分のモル部) / (線状ポリエステル樹脂 (A) 中における炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオール成分のモル部) が 0.5 ～ 1.0 の範囲にあるトナー用樹脂組成物。

2. (補正後) 炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオール成分を含み軟化温度が 150 ～ 220℃ の範囲にある線状ポリエステル樹脂 (A) と、炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオール成分を含む線状ポリエステル樹脂であって該線状ポリエステル樹脂 (A) とは異なる線状ポリエステル樹脂 (B) と、ビニル系樹脂 (C) とを含有し、各樹脂の全酸成分を 100 モル部とした場合の (線状ポリエステル樹脂 (B) 中における炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオール成分のモル部) / (線状ポリエステル樹脂 (A) 中における炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオール成分のモル部) が 0.5 ～ 1.0 の範囲にあるトナー用樹脂組成物。

3. 線状ポリエステル樹脂 (A) を 3 ～ 50 質量% の量で含有する、請求項 1 記載のトナー用樹脂組成物。

4. 線状ポリエステル樹脂 (A) を 3 ～ 50 質量%、線状ポリエステル樹脂 (B) を 10 ～ 96 質量%、ビニル系樹脂 (C) を 1 ～ 40 質量% 含有する、請求項 2 記載のトナー用樹脂組成物。

5. 線状ポリエステル樹脂 (A) の軟化温度が、150 ～ 220

℃の範囲にある、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物。

条約 19 条に基づく説明書

差替え用紙に記載した請求の範囲は最初に提出した請求の範囲と以下のように関連する。

- (1) 請求項 1 および 2 を補正した。
- (2) 他の請求の範囲は補正しない。